Bibl. Acad.
I 4473.

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL XI

1

IANUARIE 1974
RFCABV 11 (1) 1–40 (1974)

20432.

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

BD. REPUBLICII 55. SECTOR 3. BUCUREȘTI. Tel. 13.00.36.

SUMAR

Pag

Consultații pentru grad

Prof. *Oana Manolescu*, Craiova

1. Metalurgia cuprului 1

Dr. *N. Voiculescu*, Iași

2. Reguli de solubilitate 6

Student *Săseanu Aurel*, Craiova

3. Generatoare și amplificatoare cuantice în domeniul optic. Laseri. 13

N. Ionescu Pallas, București

4. Un caz rezolvabil de stări rezonante 21

Prof. doctorand *Ioan Târnoveanu*, Constanța

5. Modelul păturilor nucleare 23

Prof. *Vlad Ștefan*, Prundul Bîrgăului

6. Regimul de funcționare al unui oscilator de audiofrecvență cu tranzistor 32

Conf. Dr. *Dinu Zăvoianu*, București

7. Legătura de hidrogen 34

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof. **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA ...STRA...

REVISTA DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A

Anul XI nr. 1 ianuarie 1974

CONSULTAȚII PENTRU GRAD

METALURGIA CUPRULUI

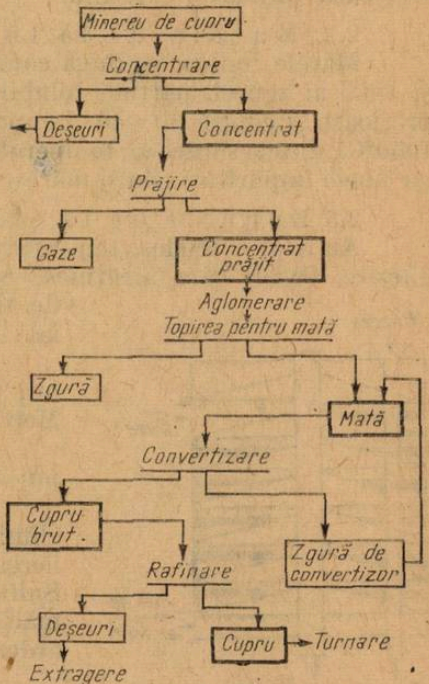
Prof. *OANA MANOLESCU* *, Craiova

1. Generalități.

Cuprul, cunoscut de traci cu 4000 de ani înainte, se găsește în cantități mai mari sau mai mici în toate țările.

Materia primă sînt minereurile de cupru, deșeuri industriale, aliaje. Cele mai importante, sînt: $CuFeS_2$ — calcopirită; Cu_3FeS_3 — bonit; Cu_2S — calcozină; CuS — covelină; $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — malachit; $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ — azurit; Cu_2O — cuprit; CuO — tenorit; $CuSiO_2 \cdot 2H_2O$ — crizocol.

Minereurile de cupru mai conțin: zinc, plumb, nichel, aur, sulf, seleniu, telur, taliu, platin, arsen, stibiu, etc. Minereurile de cupru se supun concentrării prin flotație și concentratele (8 — 35 % Cu) trec în prelucrarea metalurgică.



Principiul procedeului pirometalurgic

2. Procedee ↗ *pirometalurgice* (90 %) ↘ *hidrometalurgice* (10 %)

2.1. Minereurile sau concentratele sînt supuse topirii, iar masa topită se împarte în două straturi lichide: topitura de sulfuri — mata — cu greutate specifică mai mare și topitura de oxizi cu greutate specifică mai mică. Datorită greutății specifice și solubilității diferite, cele două straturi se separă. Înainte de topire, minereurile își modifică compoziția: (procedeul pirometalurgic, vezi schema).

$$FeS_2 = FeS + \tfrac{1}{2}S_2$$

$$2CuS = Cu_2S + \tfrac{1}{2}S_2$$

$$2CuFeS_2 = Cu_2S + 2FeS + S$$

---

* Grupul Școlar Electroputere.

Sulfurile simple sînt stabile pînă la temperaturi mai mari; Mata topită este formată din Cu_2S şi FeS. Sterilul conţine: SiO_2, CaO, Al_2O_3. Prin simpla topire a minereurilor, cuprul se concentrează în mată; pentru a trece o parte de fier în zgură, se oxidează:

$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$ iar Cu_2O obţinut reacţionează mai departe

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$$

aceasta fiind reacţia principală a pirometalurgiei. Cu_2S se concentrează în mată, iar fierul trece în zgură ca oxid. Cînd cantitatea de cupru este mult mai mare, mata este albă. Pentru obţinerea cuprului metalic, mata topită se oxidează:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$$
$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$$

La topirea minereului sau concentratului trebuie obţinută o mată săracă deoarece cuprul nu trebuie să treacă în zgură. La convertizare, tot fierul trece în zgură care, pentru că mai conţine cupru, se reprelucrează. Urmează rafinarea cuprului.

2.2. Matele de la topirea cuprului.

Matele conţin, pe lîngă componenţii principali: Cu_2S şi FeS, sulfuri şi oxizi ai zgurei, parţiali solubili în mată. Matele dizolvă uşor metalele preţioase şi conţin 30—40 % cupru. Temperatura de topire este de 900—1050°C. Matele sărace au temperatura de topire mai mare ca matele bogate, iar unele impurităţi (ZnS) măresc temperatura de topire a matei.

2.3 Zgurele de la elaborarea cuprului.

Au aspect sticlos, temperatura de topire nedeterminată, vîscozităţi diferite. Oxizii care alcătuiesc zgura formează între ei compuşi chimici de tipul: $xMeO \cdot ySiO_2$ care disociază parţial: $xMeO \cdot ySiO_2 = xMeO + ySiO_2$.

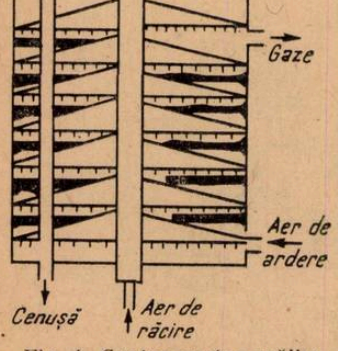


Fig. 1. Cuptor pentru prăjire

Oxizii care formează silicaţi mai stabili descompun silicaţii mai puţin stabili: $Me_1O + MeO \cdot SiO_2 = Me_1O \cdot SiO_2 + MeO$

Trebuie zgură cît mai puţină şi cît mai puţin cupru în zgură.

3. **Prăjirea concentratelor** are ca scop eliminarea unei părţi din sulf pentru obţinerea unei mate mai bogate la topire. Sulfurile de cupru şi fier trebuie bine măcinate şi amestecate pentru a asigura arderea continuă.

Se ţine cont de punctul de inflamabilitate care este temperatura la care viteza de ardere a particulelor asigură aprinderea particulelor vecine. Cuptoarele de prăjire sînt identice cu cele de la prăjirea piritelor, au 10 vetre de prăjire şi una de uscare, temperatura maximă = 850°C.

În cuptor are loc aprinderea sulfurilor şi descompunerea sulfurilor superioare în sulfuri inferioare şi sulf, care se oxidează.

În general: $2MeS + 3O_2 = 2MeO + 2SO_2$

$$S + O_2 = SO_2$$
$$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$
$$Cu_2S + 3O_2 = 2CuO + SO_2$$
$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + SO_2$$
$$FeAsS = FeS + As$$
$$4As + 3O_2 = 2As_2O_3 \text{ volatil, gaz.}$$

Reacţii importante:

$$10Fe_2O_3 + FeS = 7Fe_3O_4 + SO_2$$
$$6CuO + FeS = 3Cu_2O + SO_2 + FeO$$

$$\boxed{Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO}$$

această reacţie reprezintă îmbogăţirea în Cu_2S pentru mată, iar $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ (parţial).

Carbonaţii sînt descompuşi de SO_3 şi SiO_2:

$$CaCO_3 + SO_3 = CaSO_4 + CO_2$$
$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$
$$MgCO_3 + SiO_2 = MgSiO_3 + CO_2$$

Praful antrenat este colectat în cicloane şi electrofiltre.

4. **Aglomerarea** (faza între prăjire şi topire) se face pentru concentrarea minereului şi produce totodată o desulfurare mai accentuată a minereului, dîndu-i porozitate şi rezistenţă mecanică, iar granulaţia trebuie să fie mai mare de 20 mm. După dozarea componenţilor şarjei (concentrat prăjit, concentrat crud, fondanţi-cuarţ, calcar), materialul este amestecat, umezit, aglomerat. Instalaţia de aglomerare are ca utilaj de bază o masă turnantă inelară prevăzută cu dozator, focar de aprindere şi plug pentru descărcarea materialului aglomerat. Aerul necesar arderii pătrunde de sus în jos; materialul este apoi sortat după granulaţie, cel mai mic de 20 mm se returnează.

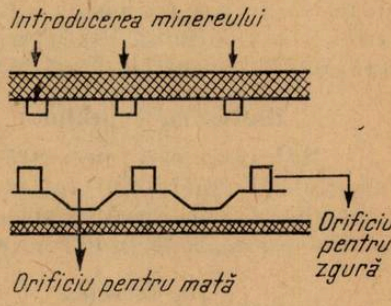


Fig. 2. Cuptor cu flacără

5. Topirea.

5.1. *Topirea în cuptoare cu flacără.* Aceste cuptoare au formă dreptunghiulară, căptuşite cu cărămidă silica. Pînă la 1,5 m căptuşeala este de magnezit, împotriva corodării de către produsele topite. Încălzirea se face cu gaz metan, păcură sau praf de cărbune. Zgura sau mata se îndepărtează pe măsură ce se formează. Matele de la topirea cu flacără conţin 80—90 % Cu_2S şi FeS, iar zgura conţine SiO_2, FeO, CaO, Al_2O_3, etc.

5.2. *Topirea în cuptoare cu cuvă* (tip furnal). Se introduc în cuvă aglomerat, cocs, zgură retur, fondanţi, fier vechi; la partea inferioară circulă apă rece care îngheaţă zgura pe pereţi, formînd un strat termoizolant; gurile de vînt sînt necesare pentru arderea combustibilului.

Zgura se separă de mată în bazine de decantare. Este necesar un consum ușor mărit de cocs pentru a nu se forma cruste (sau din cauza încălzirii neuniforme).

6. Convertizarea

Matele obținute la cuptoarele cu flacără sau cuvă sînt supuse convertizării. Sulful din mate este eliminat ca SO_2, iar fierul se separă de cuprul metalic trecînd în zgură. Convertizorul modern este orizontal, aerul se suflă pe direcția generatoarei cilindrului. Cuptorul se rotește. Căptușeala este de magnezită (nu de cuarț, pentrucă ia parte la proces). Convertizorul se încarcă cu mată, iar convertizarea are loc în 2 faze:

I f a z ă : oxidarea fierului, zgurificarea lui și obținerea matei albe și a zgurei.

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$
$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$$

Oxidul cupros format reacționează cu FeS și se retransformă în Cu_2S

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$$

FeO trece în zgură datorită cuarțului adăugat : $2FeO + SiO_2 = 2FeO \cdot SiO_2$. Cînd cuarțul este puțin, $3FeO + \frac{1}{2}O_2 = Fe_3O_4$

După formarea zgurei, convertizorul se rotește, nu se mai suflă aer și se evacuează zgura.

II f a z ă : constă în oxidarea sulfurii de cupru (prin introducerea manganului la sfîrșit, apare o flacără verzui albastră). În mata albă are loc oxidarea Cu_2S :

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

Se înclină convertizorul, se trage zgura a doua și se sifonează cuprul în forme de 45 Kg. Gazele de convertizor pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric sau sulfului. Praful realizat se captează în camere de desprăfuire, apoi în filtre electrice. Randamentul : 97,5 — 98 %.

7. Rafinarea cuprului

Rafinarea este necesară deoarece impuritățile înrăutățesc mult proprietățile metalului (afară de metalele prețioase), micșorează conductibilitatea electrică a cuprului. Cuprul negru (de convertizor) conține metale prețioase ce se extrag prin rafinare.

Rafinarea ↗ termică
↘ electrolitică

7.1. *Rafinarea termică* are loc în cuptoare cu flacără și se aplică cînd cuprul brut conține o cantitate foarte mică de metale prețioase. Principiul rafinării termice : unele impurități au o afinitate mai mare pentru oxigen decît cuprul, iar oxizii lor nu sînt solubili în cupru topit.

Prin acțiunea oxidantului, impuritățile se oxidează, oxizii se ridică la suprafața cuprului topit și formează zgure. Suflîndu-se prin metalul topit aer, se oxidează : Al, Si, Mn, Zn, Sn, Fe, Ni, As, Sb, Pb, Bi. O parte trec în zgură, altele sublimează prin oxidare, dar se oxidează și cuprul $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$

În faza următoare, Cu_2O are o afinitate mai mică faţă de oxigen şi cedează oxigenul impurităţilor :

$$Cu_2O + Me = 2Cu + MeO$$

În cuprul topit rămîn Cu_2O şi SO_2 care îl fac nemaleabil. Pentru a-l elimina, se amestecă cu prăjini de brad, mesteacăn sau cărbune care, la temperatura băii eliberează la început mult abur ce antrenează SO_2, apoi CO, H_2, hidrocarburi, iar carbonul reduce Cu_2O:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$
$$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2 - \text{dezoxidarea.}$$

La reducere, metalul recîştigă maleabilitatea. Zgura care conţine 35—60 % cupru, se retopeşte, iar cuprul se toarnă în plăci anodice pentru rafinarea electrolitică.

7.2. *Rafinarea electrolitică.* Aparatura constă în băi de lemn sau beton, căptuşite cu tablă de plumb sau plastic. Impurităţile acumulate în reziduu (nămol) se evacuează. Băile sînt izolate. Ca electrolit se foloseşte $CuSO_4$ 30 — 40 g/l şi exces de acid sulfuric pentru micşorarea rezistenţei electrice a electrolitului. Anozii sînt din cupru impur, iar catozii din table subţiri de cupru electrolitic pur ; anozii se consumă în proces după 30 zile.

La trecerea curentului electric prin electrolit, sulfatul de cupru este disociat : $CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$
Cu^{2+} se descarcă pe catod, depunîndu-se sub formă de metal :

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

O cantitate echivalentă de cupru de la anod pierde doi electroni :

$$Cu - 2e = Cu^{2+},$$

ioni care tec în soluţie şi procesul se repetă.

Metalele ce trec din anozii cu cupru în soluţie, au potenţialul de descărcare mult mai mic şi nu se pot depune pe catodul cu cupru, acumulîndu-se în soluţie. Impurificarea catodului cu depuneri se datoreşte antrenării nămolului vagabond între cristalele de cupru ce cresc pe catod. Arsenul, stibiul, bismutul trec în sulfaţi, apoi prin hidroliză trec în hidroxizi insolubili. Cuprul catodic electrolitic se retopeşte sub formă de lingouri.

8. Aliajele cuprului

a. Bronzuri : pentru cuzineţi (10—15 % Sn), pentru angrenaje (9 — 12 % Sn), pentru lagăre (13 — 20 % Sn).

b. Alama : pentru robinete, piese, table, ţevi (Zn 48 %)

c. Argentan (Cu, Ni, Zn) ;

d. Manganin : pentru reostate, rezistenţe (Cu, Mn, Ni, Fe).

e. Aliaj Monel pentru : arcuri, cuie, şuruburi, obiecte casnice, etc. (70 % Ni, 29 % Cu, Fe, Co)

f. Aliaje antifricţiune (metale albe : Sn—Sb—Cu ; Sn—Sb—Cu—Be, cu elasticitate foarte bună.

9. Norme de protecţia muncii în metalurgia cuprului

a. Măcinare — prăjire

— descărcarea minereului să se facă mecanizat,
— concasoarele şi valţurile trebuie să aibă pîlnii de alimentare,
— să fie izolate contra zgomotului,
— desfundarea bunkerului la cuptor se face numai după oprire,
— funcţionarea braţelor se observă prin ochiurile de observaţie, cu ochelari,

2 — c. 3570

— este interzis accesul în camerele de desprăfuire la temperaturi mai mari de 40°C şi neaerisire,

— asigurarea funcţionării instalaţiei de ventilaţie, etc.

b. Topire

— oalele cu mată şi zgură nu se umplu complet,

— la descărcarea topiturii se stă la minimum 6 m.

— mata nu se răstoarnă pe ploaie pînă nu se solidifică,

— distanţa între două oale trebuie să fie minim 10 m.

— jgheabul de scurgere trebuie curăţat periodic

— metalul topit se toarnă în cochilii preîncălzite.

c. Electroliza cuprului.

— scoaterea anozilor se face numai cînd sînt reci,

— este necesar un echipament electroizolant,

— viteza vehiculelor în hală nu trebuie să depăşească 3 km/h.

— este interzisă depozitarea materialelor inflamabile,

— intervenţiile (curăţire, ungere, reparare) se fac doar după oprirea agregatelor.

REGULI DE SOLUBILITATE

Dr. *N. VOICULESCU* *, Iaşi

Într-o ecuaţie sînt comprimate cele mai multe informaţii ale unei reacţii chimice posibile. O ecuaţie completă, a unei reacţii care are loc în soluţie apoasă ar trebui să cuprindă următoarele caracteristici ale reactanţilor şi produşilor :

a — formulele chimice ;

b — cantităţile ;

c — gradul de ionizare relativ ;

d — solubilitatea relativă ;

e — raportul dintre produşi şi reactanţi.

Se folosesc două tipuri principale de ecuaţii :

1 — moleculare, care dau răspuns punctelor a şi b,

2 — ionice care dau răspuns punctelor de la a la e.

Marea majoritate a reacţiilor anorganice au loc în soluţie apoasă şi cel mai frecvent pentru descrierea acestor reacţii sînt utilizate ecuaţiile ionice.

Regulile care guvernează reacţiile chimice în soluţie apoasă pot fi extinse prin comparaţie şi la reacţiile care au loc în solvenţi neapoşi.

O ecuaţie ionică distinge substanţele solubile de cele insolubile în apă. Potrivit unei convenţii, prin termenul de solubil şi insolubil se înţelege :

a) Substanţe insolubile sînt cele care în concentraţie 0,01 molară sau mai mică la 25°C formează soluţii saturate.

b) Substanţe solubile sînt cele care nu formează soluţii saturate la 25°C cînd concentraţia soluţiei este 0,10 sau mai mare.

Există substanţe a căror solubilitate este între 0,10 şi 0,01 molară. Aceste substanţe sînt denumite parţial solubile. Termenul insolubil pare să însemne că nimic nu se dizolvă, ceea ce nu este întru totul real, deoarece 0,01 moli reprezintă o cantitate de substanţă apreciabilă.

* Inst. de Chimie Macromoleculară, „Petru Poni".

Substanţele rămase nedizolvate într-un solvent se pot afla în stare solidă, lichidă sau gazoasă. De aceea la indicarea lipsei de solubilitate a unei anumite substanţe, într-o ecuaţie trebuie să se indice şi starea ei de agregare. Pentru aceasta se folosesc literele mici s, l sau g ca indici după formula substanţei care indică starea fizică a substanţei rămasă nedizolvată; de exemplu, $BaSO_{4(s)}$, $Br_{2(l)}$, $H_{2(g)}$.

Substanţele care au o structură ionică, cum este NaCl, se dizolvă în apă cu separarea ionilor, consecinţă a slăbirii forţelor electrostatice care ţin ionii împreună, şi formează soluţii ionice. Substanţele cu legături predominant covalente pot da naştere la soluţii ionice printr-o reacţie chimică în timpul dizolvării. Unele substanţe cu legături covalente pot fi convertite prin dizolvare complet în ioni, altele însă se dizolvă fără să se ionizeze cu formarea de soluţii moleculare.

Ionizarea şi solubilitatea celor mai multe substanţe sînt caracteristici cunoscute, formate dintr-un mare număr de date, greu de memorat. Informaţiile cu privire la solubilitatea unui număr foarte mare de substanţe anorganice pot fi însă grupate sub forma unor reguli, cunoscute ca reguli de solubilitate. Deşi regulile de solubilitate prezentate în tabelul 1 pot fi uşor reţinute, totuşi ele pot fi memorate mult mai uşor dacă sînt corelate cu factorii fizici care determină solubilitatea.

Tabelul 1 — Reguli de solubilitate

I. Toţi nitraţii sînt solubili

II. Toţi acetaţii, cu excepţia celui de Ag(I) şi Hg(I) sînt solubili.

III. Toate halogenurile sînt solubile cu excepţia : clorurilor, bromurilor şi iodurilor de Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(I), Tl(I) şi Pb(II) şi a fluorurilor de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) şi Pb(II), care sînt insolubile.

IV. Practic, toţi nitraţii, cloriţii, cloraţii, percloraţii, hipocloriţii şi bromiţii sînt solubili.

V. Practic, toate sărurile de natriu, potasiu, rubidiu, cesiu şi amoniu sînt solubile. Sărurile de litiu 1 : 2 şi 1 : 3 sînt insolubile.

VI. Toţi sulfaţii sînt solubili cu excepţia celor de Ca, Sr, Ba şi Pb(II) care sînt insolubili şi a celor de Ag(I) şi Tl(I) care sînt parţial solubili.

VII. Toţi carbonaţii, sulfaţii, oxalaţii, cromaţii, fosfaţii şi arseniaţii sînt insolubili cu excepţia celor de Na, K, Rb, Cs şi NH_4^+. Carbonaţii de Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} şi Sn^{2+} hidrolizează în apă şi ca atare ei sînt nestabili în soluţii apoase.

VIII. Toate sulfurile sînt insolubile cu excepţia :
a) sulfurilor de Na, K, Rb, Cs, NH_4^+, care sînt solubile;
b) sulfurilor metalelor alcalino-pămîntoase care hidrolizează;
c) sulfurilor de Al^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+} şi La^{3+} care prin hidroliză dau naştere la hidroxizi insolubili.

IX. Toţi hidroxizii sînt insolubili cu excepţia celor de Na, K, Rb, Cs, NH_4^+ care sînt solubili.

X. Toţi oxizii metalelor alcaline şi cel de bariu reacţionează cu apa şi formează hidroxizii corespunzători solubili. Oxizii de Ca şi Sr reacţionează cu apa şi formează hidroxizi parţial solubili. Ceilalţi oxizi sînt insolubili în apă sau reacţionează cu apa şi formează hidroxizi insolubili.

XI. Toţi acizii anorganici obişnuiţi sînt solubili.

Înainte de a face această corelare, trebuie să analizăm pe scurt factorii care trebuie implicați la dizolvarea în apă a unor substanțe solide cu structură cristalină. Studiile cu raze X efectuate asupra solidelor cu structură ionică au relevat că ionii formează o rețea tridimensională, denumită *rețea cristalină*. Ionii cu sarcini opuse sînt ținuți în poziții fixe datorită forțelor de atracție electrostatică care determină *energia rețelei*. În timpul procesului de dizolvare, cationii și anionii devin relativ independenți. Astfel că, orice factor care determină o creștere a forței de atracție dintre ioni va determina în același timp o descreștere a solubilității.

Pentru ca un solid să se dizolve este necesară o energie care să depășească energia de rețea și să fie generată prin schimbările care au loc. Energiile considerate în procesul de dizolvare sînt *energia de solvatare* și cea rezultată din *variația entropiei*. La suprafața cristalului, moleculele de apă se orientează în așa fel, încît fiecare cation este adiacent cu atomii de oxigen și fiecare anion este adiacent cu atomii de hidrogen. Interacțiunea dintre moleculele de apă și ioni favorizează separarea ionilor din cristal. Fiecare ion liber este înconjurat de un anumit număr de molecule de apă, proces care pune în libertate așa numita *energie de hidratare*.

Într-o soluție apoasă toți ionii sînt hidratați. Acești hidrați pot fi reprezentați în diferite moduri: $Na^+_{(aq)}$, $Na^+_{(H_2O)_n}$ și $Zn(H_2O)^{2+}_4$. La ionii cu volum mare și încărcare mică, cum este Na^+, gradul de hidratare este deschis oricărui număr începînd cu doi. În plus, legătura între moleculele de apă și ionul metalic poate fi așa de mică încît efectul hidratării este neglijabil și practic nemăsurabil. O discuție asemănătoare se poate face și în cazul ionilor Cl^- și SO^{2-}_4.

Ionii metalelor tranziționale avînd un raport mai mare între încărcare și volum formează hidrați cu o compoziție bine derterminată, în care moleculele de apă sînt legate mult mai puternic. Gradul de hidratare este o caracteristică a unui element într-o anumită stare de oxidare. Acest lucru se poate vedea în tabelul 2, în care sînt prezentate numerele de coordinare ale cationilor hidratați.

Tabelul 2 — Valoarea numărului de coordinare al cationilor hidratați

Grupul I		Grupa II		Grupele III IV și V		Grupele VI și VII		Grupa VIII	
M	Nr. mol de apă	M	Nr. mol de apă	M	Nr. mol de apă	M	Nr. mol de apă	M	Nr. mol de apă
Li(I)	3,4	Be(II)	4	Al(III)	6	Cr(II)	4,6	Fe(II)	4,6
Na(I)	4	Mg(II)	4,6	Ga(III)	6	Cr(III)	6	Fe(III)	6
K(I)	4	Ca(II)	4,6	In(III)	6	Mn(II)	4,6	Ru(II)	6
Rb(I)	6	Ba(II)	2	Tl(III)	6	Mn(III)	6	Ru(III)	6
Cs(I)	6	Zn(II)	6	Sc(III)	6			Co(II)	4,6
Cu(II)	4,6	Cd(II)	6	Ti(III)	6			Co(III)	6
Ag(I)	.2	Hg(I)	2	V(II)	6			Ni(II)	4,6
		Hg(II)	2					Pd(II)	4

O soluție apoasă de H^+ nu poate exista deoarece protonul reacționează imediat cu apa și formează ionul de hidroniu, H_3O^+. Legătura între proton și molecula de apă este suficient de puternică. Ionul de hidroniu

poate fi hidratat, $H_3O^+_{(H_2O)_n}$. Rolul pe care îl joacă hidratarea este similar cu cel discutat în cazul Na^+.

Trecerea ionilor din starea bine ordonată a rețelei cristaline în starea dezordonată din soluție determină o creștere a entropiei, din care, totuși, o bună parte este compensată ca rezultat al orientării moleculelor de apă în procesul de hidratare al ionilor. Gradul de compensare este și el funcție de dimensiunea și încărcarea ionului. Ionii cu raze mici și încărcare mare formează hidrați stabili cu o considerabilă descreștere a entropiei.

Dacă, sau nu, o anumită substanță este solubilă în apă depinde dacă energia de solvatare plus energia provenită din variația entropiei poate sau nu acoperi energia de rețea. Fiecare din acești trei factori energetici este determinat de dimensiunea și încărcarea ionului. Razele ionice mari cuplate cu sarcini mici determină energii de rețea și solvatare relativ mici și o creștere considerabilă a entropiei. Ionii cu aceste caracteristici formează săruri mult mai solubile decît cele formate din ioni cu raze mici și încărcare mare.

Deși numărul de factori care determină solubilitatea este mare, rolul jucat de dimensiune și încărcare face posibilă corelarea solubilității în apă cu tipul de sare (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 etc.). O sare 1 : 1 reprezintă cationul în starea de oxidare +1 și anionul în starea de oxidare −1, de exemplu NaCl. Într-o sare 2 : 1 cationul este în starea de oxidare +2 și anionul în starea −1, de exemplu $Ca(NO_3)_2$. Orice sare poate fi clasificată în această manieră. Regulile prezentate în tabelul 3, bazate pe tipul de sare, sînt mult mai ușor de memorat decît cele din tabelul 1. Regulile tabelului 1 devin, de asemenea, ușor de reținut dacă sînt privite prin prisma factorilor care stau la baza alcătuirii tabelului 3; de exemplu, regulile I, II, III, IV și IX din tabelul 1 corespund sărurilor de tipul 1 : N, unde N = 1, 2 sau 3, adică ele sînt săruri în care cationul este în starea de oxidare +1.

Regulile stabilite în tabelele 1 și 3 se referă numai la solubilitatea substanțelor anorganice în apă. Cei mai mulți dintre compușii organici,

Tabelul 3 — Reguli de solubilitate bazate pe tipul de sare

1. Toate sărurile de tipul 1 : 1 sînt solubile cu excepția clorurilor, bromurilor și iodurilor de Cu(I), Ag(I) și Tl(I) care sînt insolubile și cloraților și percloraților de K, Rb, Cs care sînt parțial solubili. CH_3COOAg este, de asemenea, puțin solubil.
2. Toate sărurile de tipul 2 : 1 sînt solubile cu excepția clorurilor, bromurilor și iodurilor de Pb(II) și $Hg_2(I)$, bromurii și iodurii de Hg(II) și a fluorurilor de Mg, Ca, Sr și Ba care sînt insolubile.
3. Toate sărurile de tipul 1 : 2 sînt solubile cu excepția celor de Ag(I), Li și Tl(I) care sînt insolubile. Li_2SO_4 este solubil.
4. Toate sărurile de tipul 2 : 2 sînt insolubile cu excepția sulfaților celor mai mulți cationi bivalenți, care sînt solubili. Sulfații insolubili sînt cei de Ba, Sr și Pb(II). $CaSO_4$ este parțial solubil.
5. Fosfații și arseniații de Na, K, Rb, Cs și NH_4^+ sînt solubili. Toate celelalte săruri de tipul 1 : 3 sînt insolubile.
6. Toate sărurile de tipul 3 : 1 sînt solubile.
7. Toate sărurile de tipurile 2 : 3, 3 : 2 și 3 : 3 sînt insolubile cu excepția sulfaților cationilor trivalenți care sînt solubili. Carbonații și sulfurile celor mai mulți cationi trivalenți hidrolizează și în soluție cationii se găsesc sub formă de hidroxizi insolubili.

fiind apolari, cu legături puternic covalente nu sînt solubili în apă. Există, însă, un număr mare de compuși care conțin una sau mai multe grupări

polare, capabile să determine solubilitatea în apă. Reacţiile acestor substanţe în soluţie apoasă pot fi, de asemenea, exprimate prin ecuaţii ionice. Nu trebuie să se facă nici o distincţie cu privire la natura anorganică sau organică a reactanţilor, iar regulile de solubilitate stabilite mai sus se aplică în mod egal la ambele categorii de reactanţi.

Solubilitatea unei molecule organice determinată de o grupă polară, cum ar fi —OH, depinde foarte mult de greutatea moleculară a compusului ; de exemplu, alcoolii sînt solubili pînă la termenul cu 6 atomi de carbon în moleculă. Domeniul de solubilitate poate fi lărgit prin introducerea de grupe polare. De exemplu, compusul cu 12 atomi de carbon este solubil în apă cînd conţine 8 grupe —OH. Tabelul 4 prezintă numărul maxim de atomi de carbon dintr-un compus format din carbon, hidrogen şi o grupă polară. Fiecare clasă de compuşi este reprezentată printr-o grupă polară şi simbolul R, care simbolizează o grupă alchil (CH_3 —, C_2H_5—, etc.).

Tabelul 4 — Solubilitatea compuşilor organici polari în funcţie de greutatea moleculară

Compusul	Formula generală	Numărul maxim de atomi de C din compusul solubil
Eter	ROR	4
Aldehidă	RCHO	4
Cetonă	RCOR	4
Acid	RCOOH	5[a]
Alcool	RCH_2OH	6
Amină	RNH_2	6[b]
Acid sulfonic	RSO_3H	12[c]

a) Sărurile de Na^+ sînt solubile pînă la termenul C_{10}
b) Sărurile, $RNH_3^+X^-$, au un domeniu de solubilitate mai mare.
c) Sărurile de Na^+ sînt solubile pînă la termenul C_{21}.

Numerele din acest tabel pot sevi numai ca un ghid, deoarece diferitele structuri ale grupelor alchil afectează solubilitatea. Prezenţa mai multor grupe polare, de acelaşi fel sau diferite, în compuşii cu greutate moleculară mare determină solubilitatea acestora.

Transformarea acizilor carboxilici şi sulfonici în săruri ale metalelor alcaline, $RCOO^-Na^+$ şi $RCH_2SO_3^-Na^+$, determină o lărgire a domeniului de solubilitate a celor două clase de compuşi. Sarea de sodiu a acidului carboxilic C_{14} este un săpun solubil în apă, în timp ce sarea de calciu a acestui acid este insolubilă. Sărurile de sodiu şi calciu ale acidului sulfonic C_{21} sînt solubile în apă şi sînt utilizate ca detergenţi (înlocuitori ai săpunului). Sărurile metalelor grele ale acestor acizi sînt mai puţin solubile decît cele ale metalelor alcaline, situaţie similară cu cea întîlnită în cazul sărurilor acizilor anorganici.

Aminele, RNH_2, R_2NH, R_3N transformate în săruri : $RNH_3^+X^-$ $R_2NH_2^+X^-$, $R_3NH^+X^-$ şi $R_4N^+X^-$ (unde X poate fi Cl^-, NO_3^-, etc,) sînt de asemenea mult mai solubile decît aminele propriu-zise. Cînd X^- este OH^- substanţa este un hidroxid solubil, disociat în apă şi are proprietăţile comune hidroxizilor alcalini.

Soluții de acizi, baze și săruri

Dacă se ține cont de proprietățile celor trei mari categorii de compuși : acizi, baze, săruri, este ușor de prezis dacă soluția apoasă a unei substanțe anorganice conține ioni sau molecule. În discuție se ia soluția apoasă a acestora, deoarece este necesar un solvent cu constantă dielectrică mare, capabil să producă ionizarea sau disocierea ; și apa este unul dintre cei mai cunoscuți solvenți cu constantă dielectrică mare.

Ionizarea ce are loc la barbotarea în apă a clorurii de hidrogen gazoase este redată printr-o ecuație în care HCl funcționează ca donor de protoni :

$$HCl_{(g)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Săgețile indică că reacția are loc complet. Compușii care, ca și HCl, în soluție apoasă diluată produc anioni în procent de aproape 100 % și un număr echivalent de ioni de hidroniu sînt considerați *acizi tari*. Soluțiile apoase ale tuturor acizilor tari sînt redate prin formule ionice. Cu toate acestea, în cazul soluțiilor apoase foarte concentrate se utilizează și formula moleculară, deoarece o mare cantitate de substanță se găsește în forma nedisociată (moleculară). Acizii anorganici și organici obișnuiți considerați tari sînt prezentați în tabelul 5. Trebuie subliniat că denumirile utilizate pentru soluțiile apoase ale acestor substanțe nu sînt identice cu cele ale substanțelor însăși ; de exemplu, HCl, HI, HNO_3 în stare anhidră sînt denumite clorură, iodură, respectiv nitrat de hidrogen, iar în soluție apoasă ca acizi (tabelul 5).

Cei mai mulți dintre acizii organici carboxilici sînt acizi slabi. Introducerea în molecula acestor acizi a unor substituenți cu electronegativitate mare, cum sînt atomii de fluor, determină o creștere a gradului de ionizare. Acizii sulfonici în comparație cu acizii carboxilici sînt donori de protoni puternici.

Tabelul 5 — Acizi anorganici și organici tari

Formula moleculară	Formula soluției apoase	Numirea soluției apoase
HCl	$(H_3O^+ + Cl^-)$	Acid clorhidric
HBr	$(H_3O^+ + Br^-)$	Acid bromhidric
HI	$(H_3O^+ + I^-)$	Acid iodhidric
HNO_3	$(H_3O^+ + NO_3^-)$	Acid azotic
H_2SO_4	$(H_3O^+ + HSO_4^-)$	Acid sulfuric
$HClO_4$	$(H_3O^+ + ClO_4^-)$	Acid percloric
Cl_3CCOOH	$(H_3O^+ + Cl_3C_2O_2^-)$	Acid tricloracetic
F_3CCOOH	$(H_3O^+ + F_3C_2O_2^-)$	Acid trifluoracetic
$C_6H_5SO_3H$	$(H_3O^+ + C_6H_5SO_3^-)$	Acid benzensulfonic

Difefența între acizii tari și slabi poate fi convențional reprezentată prin lungimea relativă a săgeților la punctul de echilibru, ca în ecuația :

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$

care redă comportarea unui acid slab în soluție apoasă. Cei mai mulți dintre acizii anorganici și organici netrecuți în tabelul 5 sînt slabi sau sînt nestabili în soluție.

Hidroxizii prezentați în tabelul 6 sînt compuși formați din ioni metalici și hidroxil, ținuți împreună prin forțe de atracție electrostatică.

Legătura în aceste substanţe este predominant ionică şi în soluţie apoasă ionii se găsesc complet disociaţi. Aceste substanţe sînt denumite *baze tari.*

După cum se vede din tabel toţi cationii, cu excepţia celui de taliu (I), sînt ai metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. Hidroxizii care nu sînt prezentaţi în tabelul 6 sînt consideraţi slabi şi, în plus, cei mai mulţi dintre ei sînt insolubili.

Tabelul 6 — Hidroxizi anorganici tari

Formula moleculară	Formula în soluţie apoasă	Numele compusului
NaOH	$(Na^+ + OH^-)$	Hidroxid de natriu
KOH	$(K^+ + OH^-)$	Hidroxid de potasiu
CsOH	$(Cs^+ + OH^-)$	Hidroxid de cesiu
RbOH	$(Rb^+ + OH^-)$	Hidroxid de rubidiu
LiOH	$(Li^+ + OH^-)$	Hidroxid de litiu
TlOH	$(Tl^+ + OH^-)$	Hidroxid de taliu (I)
$Ca(OH)_2$	$(Ca^{+2} + 2OH^-)$	Hidroxid de calciu
$Ba(OH)_2$	$(Ba^{+2} + 2OH^-)$	Hidroxid de bariu
$Sr(OH)_2$	$(Sr^{+2} + 2OH^-)$	Hidroxid de stronţiu

Trei dintre hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase: $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ şi $Ba(OH)_2$ au o solubilitate limitată, dar cantităţile care se dizolvă sînt complet disociate şi de aceea ei sînt clasificaţi ca baze tari, chiar, dacă concentraţia ionilor hidroxil în soluţie nu este prea mare. Hidroxizii cuaternari de amoniu, $R_4N^+OH^-$ (unde R este un radical de dimensiuni potrivite) pot fi de asemenea clasificaţi ca baze tari.

În funcţie de caracterul predominant al legăturilor în stare solidă, sărurile pot fi clasificate în două mari categorii:

a) Săruri în care legăturile între cationi şi anioni sînt predominant ionice; b) Săruri în care legăturile între cationi şi anioni sînt predominant covalente.

Sărurile din prima categorie în soluţii apoase se găsesc complet disociate şi sînt reprezentate prin formule ionice. Tot în soluţii apoase diluate, sărurile celei de a doua categorii se găsesc sub forma nedisociată (moleculară).

Dacă un element poate exista în mai multe stări de oxidare, legăturile devin progresiv mai covalente odată cu creşterea stării de oxidare. Există cîţiva ioni cum sînt Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} care deşi formează săruri cu legături covalente în stare anhidră sînt puternic disociate în soluţie datorită căldurii de hidratare mari.

Cu privire la cunoaşterea naturii legăturilor într-o sare pot fi utilizate regulile prezentate în tabelul 7. Cunoaşterea acestor reguli joacă un rol important în înţelegerea şi determinarea structurii sărurilor.

Tabelul 7 — Factorii care determină tipul de legătură dintr-o sare

Factorii care favorizează legătura ionică	Factorii care favorizează legătura covalentă
Anioni mici (F^-, Cl^- etc.)	Anioni mari (PO_4^{3-}, I^- etc.)
Cationi mari (Cs^+, K^+ etc.)	Cationi mici (Li^+, Be^{2+} etc.)
Încărcare ionică mică (Na^+, K^+ etc.)	Încărcare ionică mare (Al^{3+}, S^{2-} etc.)
Cationi izoelectronici cu un gaz nobil (Cs^+, Ba^{2+} etc.)	Cationi care nu sînt izoelectronici cu un gaz nobil (Fe^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+} etc.)

În încheiere, se poate spune că prin însușirea informațiilor furnizate de cele 7 tabele este posibil să cunoaștem formula care trebuie utilizată la dizolvarea în apă a unui anumit compus anorganic sau organic.

GENERATOARE ȘI AMPLIFICATOARE CUANTICE ÎN DOMENIUL OPTIC. LASERI

Student *SĂSEANU AUREL* *, Craiova

I. Introducere

În ultima vreme progresele electronicii și spectroscopiei, au permis apariția unui nou domeniu științific — electronica cuantică. Inițial, obiectul electronicii cuantice a fost definit ca frontieră dintre electronică și spectroscopie. Descoperirea maserilor și laserilor a lărgit în mod considerabil obiectul acestei noi științe.

Electronica cuantică studiază fenomenele determinate de interacțiunea radiației electromagnetice cu materia pe principii cu totul noi față de cele utilizate în electronica „clasică", principii care relevă structura discontinuă, „cuantică", a materiei. În electronica clasică, generarea și amplificarea radiației electromagnetice, în dispozitive ca magnetroane, clistroane, tuburi cu undă călătoare etc., se bazează pe interacțiunea dintre un fascicul de electroni și cîmpul electromagnetic. În electronica cuantică, cîmpul electromagnetic interacționează cu sisteme cuantificate, formate din molecule, atomi, ioni sau goluri și electroni adică sisteme caracterizate printr-o anumită structură a nivelelor energetice. Interacțiunea se bazează pe fenomenul emisiei stimulate de radiații electromagnetice. În urma interacțiunii apare o absorbție sau o amplificare cu caracter rezonant a radiației electromagnetice, după cum sistemul se află în echilibru termodinamic sau, respectiv, prezintă inversiunea populațiilor. Aceste procese determină fenomenele de rezonanță și stau la baza funcționării maserilor și laserilor.

În ultimii ani, domeniul de frecvență s-a extins rapid din spectrul frecvențelor radio și microunde în spectrul radiațiilor optice. Tendința generală a electronicii către producerea și folosirea undelor electromagnetice de frecvențe din ce în ce mai ridicate și, respectiv, lungimi de undă din ce în ce mai mici, determinată în special de cantitatea mare de informații ce poate fi transmisă, era limitată de faptul că rezonatorii folosiți, trebuind să aibă dimensiuni comparabile cu lungimea de undă, deveneau din ce în ce mai mici și de aceea din ce în ce mai dificil de construit din punct de vedere practic.

Radiațiile elctromagnetice sînt generate de către particule (molecule, atomi, ioni, electroni și goluri) care fiind excitați pe nivele energetice superioare revin spontan în starea inițială după intervale de timp foarte mici (10^{-15}—10^{-9}s).

---

* Fac. Chimie, Univ. Craiova

Ca urmare radiațiile nu sînt coerente și nu pot fi folosite în transmiterea de informații. În electronica cuantică producerea radiației electromagnetice coerente s-a realizat prin sincronizarea emisiei fiecărei particule cu ajutorul fenomenului emisiei stimulate. Toate acestea au condus la crearea unor dispozitive noi : generatoarele și amplificatoarele cuantice de radiații.

Principiul general de funcționare a acestor dispozitive se bazează pe așa numitul fenomen de „emisie stimulată" (sau „emisie indusă"), descoperit de A. Einstein încă din 1917.

După cum se știe undele electromagnetice pot să interacționeze cu un sistem atomic **), conducînd la variația energiei interne a acestuia. Prin urmare, dacă o astfel de undă interacționează cu un atom, un ion sau o moleculă, energia acestora va crește pînă la o anumită valoare bine determinată ; sistemul atomic respectiv va fi excitat prin trecerea sa de exemplu, de la starea fundamentală (n) pe o anumită stare energetică cuantificată superioară (m), de unde el poate reveni la starea fundamentală prin eliberarea energiei cîștigate sub formă de radiație, cu frecvența ν_{mn} dată de condiția lui Bohr.

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n$$

E_m și E_n sînt energiile stărilor excitate și fundamentală ale sistemului atomic, iar h este constanta lui Planck.

În acest mod se produce emisia de radiație cu frecvența dată de condiția scrisă și are loc în două moduri. În cazul în care cîmpul undei electromagnetice care interacționează cu sistemul atomic aflat în starea energetică superioară este nul, atunci procesul de trecere a sistemului la starea fundamentală, urmat de radiație, se numește emisie spontană. Dacă însă asupra sistemului atomic aflat în starea excitată acționează cîmpul undei electromagnetice avînd frecvența ν egală cu frecvența ν_{mn} corespunzătoare tranziției considerate, sistemul atomic va emite o undă care se găsește printr-o relație de fază bine determinată cu unda incidentă. Acest proces se numește emisie indusă sau emisie stimulată. La rîndul său, unda emisă în acest mod va fi în măsură să stimuleze un alt sistem atomic și așa mai departe. Procesul va conduce astfel la amplificarea undei incidente, ceea ce constituie ideea fundamentală a principiului de funcționare a generatoarelor și amplificatoarelor cuantice de radiații.

II. Absorbția și emisia radiației

II.1. Introducere.

Efectul de amplificare a radiației, principiu de bază al funcționării generatoarelor și amplificatoarelor cuantice de radiații, se bazează pe fenomenul emisiei induse, reversul procesului de absorbție.

Sistemul poate emite energia cîștigată fie în mod spontan, fie în urma stimulării de către un foton din afară, avînd energia fotonului care ar putea fi emis în mod spontan. Radiația emisă în mod stimulat va depăși în intensitate pe cea absorbită numai cu condiția ca pe nivelul excitat

**) Prin sistem atomic se înțelege o moleculă, un atom sau ion, iar prin „ansamblu de sisteme atomice " totalitatea sistemelor atomice utilizate într-o experiență.

existe mai multe sisteme atomice decît pe nivelul neexcitat, adică să se realizeze ceea ce se numește inversiunea de populație. În acest mod ansamblul de sisteme atomice va fi instabil din punct de vedere termodinamic, putîndu-se atribui o așa-numită temperatură negativă. Un astfel de ansamblu de sisteme atomice care comportă o anumită inversiune de populație și căruia deci i se poate atribui o anumită temperatură negativă este capabil de acțiunea de amplificare. El poartă denumirea de mediu activ. Vom arăta modurile în care poate fi realizat un astfel de mediu activ, necesar pentru generarea și amplificarea undelor electromagnetice cu proprietățile speciale : coerență, monocromaticitate, direcționalitate și intensitate.

II.2. Tranziții spontane și tranziții stimulate.

Procesul de trecere a unei particule dintr-o stare energetică în alta se numește tranziție. Tranzițiile pot fi radiative și neradiative, adică tranziții însoțite de emisie sau absorbție de radiație electromagnetică și respectiv, tranziții neînsoțite de absorbție sau emisie de radiație electromagnetică.

Tranzițiile radiative se clasifică în spontane și induse.

Tranzițiile spontane au loc atunci cînd particulele trec în mod spontan de pe un nivel energetic superior pe un nivel energetic inferior, emițînd cuante de energie.

Tranzițiile induse sînt tranzițiile care apar în sistem datorită interacțiunii cu un cîmp electromagnetic. Cîmpul electromagnetic induce tranziții de absorbție și tranziții de emisie. Absorbția se produce atunci cînd particulele trec de pe un nivel energetic inferior pe un nivel energetic superior, absorbind cuante de energie de la cîmpul electromagnetic, cuante a căror energie este egală cu diferența energiilor nivelelor implicate.

Emisia stimulată se produce prin interacțiunea unui electron aflat pe un nivel excitat, cu un foton cu energia egală cu diferența dintre energia nivelului excitat și aceea a stării fundamentale. În urma procesului rezultă doi fotoni identici (ca fază inițială, direcție, sens și energie), fotonul excitat și fotonul emis de sistem.

II.3. Amplificarea radiației

În procesul de amplificare a radiației joacă rol esențial numai fenomenele de absorbție și de emisie indusă ; fenomenul de emisie spontană generează zgomote și nu va fi luat în considerație.

Să considerăm un ansamblu de sisteme atomice în echilibru termodinamic cu radiația electromagnetică avînd densitatea de energie ρ_ν. Fie N_n numărul de sisteme din unitatea de volum aflate în starea inferioară (n) și N_m numărul de sisteme aflate în starea superioară (m). Atunci numărul de fotoni absorbiți în unitatea de volum și în intervalul de timp dt va fi:

$$-(dN_n)^a = N_n B \rho_\nu \, dt \qquad (1)$$

iar energia absorbită va fi egală cu :

$$W_a = N_n B \rho_\nu h\nu \, dt \qquad (2)$$

Deoarece nu se consideră fenomenul de emisie spontană, numărul de fotoni emiși în același volum și intervlul de timp va fi

$$-(dN_m)^i = N_m B \rho_\nu \, dt \qquad (3)$$

iar energia emisă va fi dată de expresia

$$W_i = N_m B \rho_\nu h\nu \, dt \tag{4}$$

Pentru a obține amplificare este necesar ca energia emisă să depășească pe cea absorbită, adică

$$dW = W_i - W_0 > 0 \tag{5}$$

$$\text{sau } dW = (N_m - N_n) B \rho_\nu h\nu \, dt > 0 \tag{6}$$

Satisfacerea relației (6) impune condiția $N_m > N_n$, adică în intervalul de timp dt trebuie să existe un surplus de sisteme atomice în starea energe-

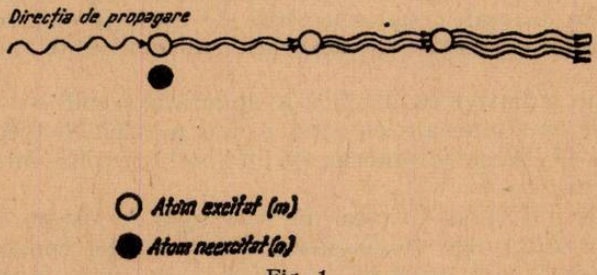


Fig. 1

tică superioară (m). Dacă un foton avînd frecvența ν întîlnește un sistem atomic aflat în stare superioară (m) (fig. 1), acesta, prin fenomenul de emisie indusă, va emite un nou foton cu aceeași frecvență și de aceeași fază cu planul incident. Vor exista acum doi fotoni incidenți care, repetînd procesul, vor da naștere la alți fotoni și pe măsura propagării în mediu, unda este astfel amplificată.

Coeficienții A, B se numesc coeficienții lui Einstein.

Dacă fotonul incident întîlnește un sistem atomic în starea inferioară, el va fi abosrbit, conducînd la excitarea sistemului respectiv. Dacă $N_m > > N_n$, atunci amplificarea radiației nu mai poate avea loc.

II.4. *Inversiunea de populație și temperatura negativă.*

Condiția $N_m > N_n$, necesară pentru obținerea amplificării radiației nu este satisfăcută în mod natural. Să considerăm distribuția sistemelor atomice după nivelele energetice, de exemplu după nivelele reprezentate de figura 2. La echilibru termodinamic, această distribuție va fi caracterizată de legea lui Boltzmann:

$$N_i = A e^{-\frac{E_i}{KT}} \tag{7}$$

unde A este o constantă de normare, N_i numărul sistemelor atomice pe nivelul i, E_i energia nivelului i, K constanta lui Boltzmann și T temperatura absolută a ansamblului de sisteme atomice considerat.

Din relația (7) și din figura 2 rezultă că la orice valoare a temperaturii T numărul de sisteme atomice aflate pe un anumit nivel scade cu creș-

terea energiei nivelului, adică pe nivelele mai „înalte" se găsesc mai puține sisteme atomice decît pe nivelele mai „joase".

Condiția de amplificare $N_m > N_n$, dedusă, nu va fi deci satisfăcută în mod natural; pentru a o realiza sînt necesare condiții experimentale speciale prin care să se producă ceea ce se numește inversiunea de populație, adică să se realizeze un număr mai mare de sisteme atomice pe nivelul superior decît cel inferior. În acest caz, ansamblul de sisteme atomice nu va mai fi în echilibru termodinamic.

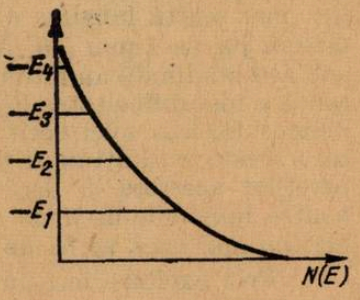


Fig. 2

Se spune că, în raport cu nivelele de energie considerate (n) și (m), ansamblul de sisteme atomice are temperatură negativă. Conform legii de distribuție a lui Boltzmann (7), raportul dintre numerele de sisteme atomice de pe cele două nivele considerate este dat de relația

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{\frac{-E_m - E_n}{KT}}, \tag{8}$$

de unde dacă se scoate T din (8) vom avea:

$$T = -\frac{E_m - E_n}{k \ln \frac{N_m}{N_n}} \tag{9}$$

Cum în acest caz condiția de amplificare $N_m > N_n$ este satisfăcută, rezultă că ansamblul de sisteme atomice căruia i se poate atribui temperatură negativă în raport cu anumite nivele de energie este capabil de amplificare (acțiune laser) a radiației cu frecvența ν, corespunzător frecvenței de tranziție a sistemelor atomice între nivelele de energie respective în raport cu care există inversiunea de populație. Un astfel de sistem se numește mediu activ.

Am arătat că pentru a avea loc efectul laser este necesară realizarea inversiunii de populație între cele două nivele energetice implicate în proces. Însă după cum vom vedea realizarea inversiunii de populație este numai o condiție necesară, dar nu suficientă; adică nu orice surplus de populație creat pe nivelul superior e capabil să conducă la efectul laser; este necesară îndeplinirea așa-numitei condiții de autooscilație conform căreia puterea radiației obținute prin amplificare să depășească energia pierdută în cavitate, deci va fi necesar un prag pentru puterea radiației excitatoare.

III. Generatoare și amplificatoare cuantice în domeniul optic (laseri)

III.1. *Principiul de funcționare a laserilor.*

III.1.1. *Cavități de rezonanță.*

În cadrul funcționării amplificatoarelor cuantice din domeniul microundelor (maseri) este necesară prezența unei cavități rezonante, care, continuînd mediul activ, constituie partea esențială a dispozitivului respectiv. O astfel de cavitate este o cutie din metal avînd dimensiunile

de ordinul lungimii de undă, adică de ordinul cîtorva centimetri. Deoarece în acest domeniu de lungimi de undă frecvențele proprii ale diferitelor moduri de vibrație, de regulă, se deosebesc mult între ele, cavitatea poate fi construită pentru un număr mic de moduri sau chiar pentru unul singur Cea mai scurtă lungime de undă care poate fi generată pe această cale este în jur de 1 mm (10^7 Å). Încercările de a împinge domeniul de lucru sub această limită au întîmpinat dificultăți de neînlăturat. Cea mai importantă a fost dificultatea legată de construirea cavităților de rezonanță cu dimensiuni mai mici decît un milimetru, datorită atît preciziei slabe cu care aceste cavități ar fi putut fi construite, cît și reflectivității slabe a pereților acestora și deci factorul de calitate nesatisfăcător; în plus pentru lungimile de undă din domeniu optic, care sînt cu trei ordine de mărimi mai mici, astfel de cavități nici nu s-ar putea construi.

Prin excitare într-un mod oarecare (iradieri cu lumina, descărcare electrică în gaz, ciocniri cu electroni) a mediului activ care umple o astfel de cavitate pentru modul (sau modurile) selecționat poate fi îndeplinită condiția de autooscilație, care conduce la apariția în cavitatea respectivă a unei unde staționare, iar în afară la emisia unei unde extrem de direcțională, monocromatică, coerentă și foarte intensă.

A. L. Schawlow și C. N. Townes au propus pentru realizarea generatoarelor și amplificatoarelor cuantice în domeniul optic utilizarea unor cavități de rezonanță cu dimensiuni mult mai mari decît lungimea de undă utilizată. O astfel de cavitate poate suferi un număr foarte mare de moduri de oscilație în intervalul de frecvență dorit. Acest număr mare de moduri prezente în cavitate impune dificultăți serioase în calea realizării generatoarelor și amplificatoarelor din domeniul optic, din cauza cantității mari de radiații pe care acestea o implică. Dacă se utilizează proprietatea de direcționalitate a propagării unei unde atunci cînd lungimea de undă este mai mică în comparație cu dimensiunile regiunii în care o propagă unda atunci se poate micșora numărul de moduri prezente. Pentru a înlătura acest lucru, Schawlow și Townes au propus utilizarea unei cavități de rezonanță de o formă specială, analogă cu interferometrul Fabry-Perot. Cavitatea este construită dintr-o încăpere de formă cubică, paralelipipedică, cilindrică cu pereții transparenți, cu excepția a doi pereți opuși (plan paralel), care sînt puternic reflectanți.

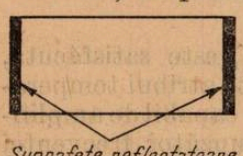


Fig. 3

Cum suprafețele laterale nu contribuie la selectarea modurilor de vibrație, cavitatea de rezonanță se consideră a fi formată din cele două plane paralele puternic reflectătoare. Dacă se adoptă punctul de vedere geometric, atunci vor fi considerate numai razele ce se propagă paralel cu axul cavității. O undă ce părăsește una din oglinzi ajungînd la cealaltă se amplifică, dar va pierde din puterea sa datorită difuziunii produse pe neomogenitățile mediului și prin reflexie de la o a doua oglindă va pierde o parte din putere datorită mperfecțiunilor suprafeței de reflexie. O altă parte din puterea undei va fi pierdură prin difracție la marginile oglinzilor cavității. Cele mai importante din aceste pierderi sînt cele provocate prin difracție. Pentru ca efectul de amplificare să se poată produce, puterea pierdută datorită factorilor menționați trebuie să fie mai mică decît puterea cîștigată prin fenomenul de emisie indusă la trecerea undei prin mediul activ.

III.1.1.2. *Laser oscilator.*

III.1.1.2.1. *Laser cu mai multe nivele.*

Pentru a avea loc efectul laser sînt necesare realizarea a două condiţii şi anume, realizarea inversiunii de populaţie între cele două nivele energetice implicate şi îndeplinirea aşa-numitei condiţii de autooscilaţie. Aceasta poate fi obţinută atunci cînd puterea radiaţiei obţinută prin amplificare depăşeşte puterea radiaţiei pierdute în cavitate.

Din relaţia (6), puterea p a radiaţiei obţinută prin amplificare în unitatea de volum se poate scrie sub forma

$$p = \frac{dW}{dt} = (N_m - N_n) B \rho_\nu h\nu \tag{10}$$

Notînd cu $\mathcal{N}m$ şi $\mathcal{N}n$ numerele de sisteme atomice din stările superioare pentru volumul V total al mediului activ, puterea p emisă de acest volum va fi

$$P = (\mathcal{N}m - \mathcal{N}n)\ B\ \rho_\nu\ h\ \nu \tag{11}$$

Pe de altă parte, puterea totală pierdută în cavitate pentru unitatea de volum poate fi scrisă sub forma

$$p' = \frac{nh\nu}{t} \tag{12}$$

unde n este numărul total de fotoni din unitatea de volum; pentru volumul V obţinem

$$P' = \frac{nh\nu}{t} V \tag{13}$$

Condiţia de autooscilare se scrie sub forma

$$P \geqslant P' \tag{14}$$

Pornind de aici prin calcul matematic se deduce că condiţia de autooscilaţie se poate scrie,

$$\Delta\mathcal{N} = \mathcal{N}m - \mathcal{N}n \geqslant \frac{4\sqrt{2\pi}(1 - \alpha)\Delta\tau}{3\ \lambda^2} \left(\frac{KT}{m}\right)^{1/2} \tag{15}$$

unde α este coeficientul de reflexie al pereţilor cavităţii, A este coeficientul Einstein, τ este timpul de viaţă mediu al stării de la care se produce tranziţia laser, K este constanta lui Boltzmann iar T este temperatura absolută. Condiţia de autooscilaţie dedusă arată, că pentru realizarea procesului de autooscilaţie surplusul de populaţie $\Delta\mathcal{N}$ creat pe nivelul superior trebuie să depăşească o anumită valoare. Va fi necesar deci un prag pentru puterea radiaţiei excitatoare. Este realizat astfel ceea ce se numeşte laser oscilator. Sub prag, efectul de autooscilaţie nu poate apărea, deşi o oarecare inversiune de populaţie poate fi realizată; lumina emisă este lumina de fluorescenţă normală, incoerentă. Dacă în aceste condiţii, sub prag, asupra mediului activ este trimisă o radiaţie avînd frecvenţa egală cu frecvenţa corespunzătoare tranziţiei laser, dispozitivul va funcţiona ca amplificator de radiaţii. Tot aceeaşi condiţie de autooscilaţie mai presupune existenţa a două nivele de energie între care să se producă

inversiunea de populaţie. Se ştie că sistemele atomice ale mediului material care umple cavitatea de rezonanţă au un număr mai mare de nivele energetice dar numai două dintre acestea sînt implicate în proces. Aceste două nivele pot face parte dintr-un ansamblu de trei nivele, dintr-un ansamblu de patru nivele sau dintr-o altă combinaţie cum este cazul amestecului gazos Ne-He.

Sistemul de trei nivele este reprezentat în figura 4.

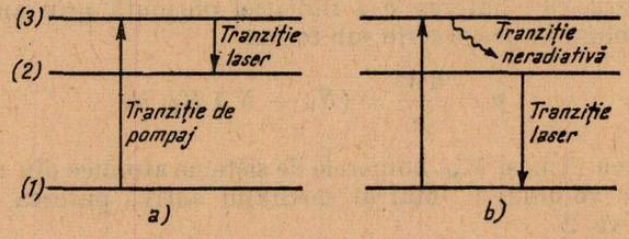


Fig. 4

În cazul figurii 4, a, printr-un mijloc oarecare de excitare, sistemele atomice vor fi transferate de pe nivelul fundamental (1) pe nivelul excitat (3), ajungîndu-se la saturaţie atunci cînd numărul de tranziţii din sensul (1) → (3) este egal cu numărul de tranziţii din sensul (3) → (1). În acest caz $N_3 \sim N_1$.

Dacă s-a plecat de la echilibru termic, cînd era satisfăcută condiţia $(N_1)_0 > (N_2)_0 > (N_3)_0$, la saturaţie va fi îndeplinită condiţia $N_3 > N_2$ adică a fost realizată inversiunea de populaţie între nivelele (2) şi (3). Dacă puterea aplicată a fost suficientă pentru a se crea pe nivelul (3) un surplus de populaţie care să satisfacă condiţia de autooscilaţie, atunci sistemul poate funcţiona la generator pentru o undă de frecvenţă ν_{32}.

Există cazuri în care sistemele atomice excitate pe nivelul (3) execută tranziţii neradiative (săgeata ondulată în figura 4 b) pînă la nivelul (2), care va fi un nivel metastabil (cu timp de viaţă mediu lung). În aceste cazuri, atomii acumulîndu-se pe nivelul (2), inversiunea de populaţie se va realiza între acest nivel şi starea fundamentală, iar acţiunea laser va avea loc la frecvenţa ν_{21}. Mecanismul de funcţionare a laserului cu 4 nivele este reprezentat în figura (5).

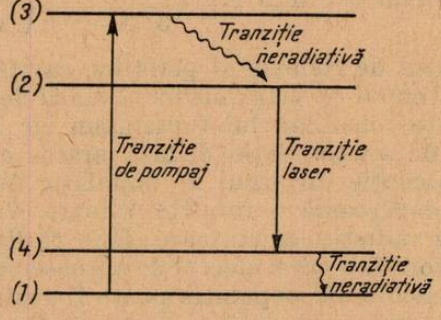


Fig. 5

Deosebirea constă în faptul că ultima stare în care ajung sistemele atomice în urma acţiunii laser nu este o stare fundamentală, ci tot o stare excitată, suficient de apropiată de cea fundamentală.

În acest caz, inversiunea de populație se realizează mult mai ușor decît în cazul precedent, deoarece numărul de sisteme atomice aflate pe nivelul (4) $<<$ decît în starea fundamentală ; în plus, nivelul (4) poate fi încă golit prin răcire.

UN CAZ REZOLVABIL DE STĂRI REZONANTE

NICOLAE IONESCU-PALLAS *, București

Să considerăm potențialul următor :

$$U(r) = \left(\frac{g^2}{r} - r_0 \frac{g^2}{r^2}\right). \tag{1}$$

Din forma potențialului, ne așteptăm să existe stări rezonante dacă este îndeplinită relația :

$$0 < Re\ E < \frac{1}{4} \cdot \frac{g^2}{r_0}. \tag{2}$$

Ecuația lui Schrödinger pentru potențialul (1) se poate rezolva exact și furnizează expresii analitice pentru energiile stărilor virtuale. Introducem următoarele notații :

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2, R\ (r) = \frac{Q\ (r)}{r} e^{ikr}, \tag{3}$$

cu ajutorul cărora obținem din ecuația lui Schrödinger următoarea ecuație diferențială pentru funcția necunoscută $Q(r)$:

$$\frac{d^2Q(r)}{dr^2} + 2ik\frac{dQ(r)}{dr} + \left\{-\left(\frac{2\mu g^2}{\hbar^2}\right)\cdot\frac{1}{r} + \left[r_0\frac{2\mu g^2}{\hbar^2} - l\ (l+1)\right]\cdot\frac{1}{r^2}\right\} Q(r) = 0$$

Încercăm pentru $Q(r)$ o soluție de forma :

$$Q(r) = \sum_0 a_\nu r^{\Lambda+\nu} \tag{5}$$

în care parametrul Λ trebuie să satisfacă ecuația :

$$\Lambda(\Lambda - 1) + r_0\frac{2\mu g^2}{\hbar^2} - l(l+1) = 0 \tag{6}$$

Din (4) și (5) rezultă că mărimile necunoscute a_ν sînt legate între ele prin ecuația recurentă :

$$\left[(\Lambda+\nu)(\Lambda+\nu+1) + r_0\ \frac{2\mu g^2}{\hbar^2} - l(l+1)\right]\cdot a_{\nu+1} +$$

$$+\left[2ik(\Lambda+\nu) - \frac{2\mu g^2}{\hbar^2}\right] a_\nu = 0 \tag{7}$$

---

* I.F.A.

Pentru valori mari ale variabilei ν obţinem următoarea comportare asimptotică a coeficienţilor:

$$a_{\nu+N} \sim a_\nu (-2ik)^N \frac{(\nu+\Lambda)!}{(\nu+\Lambda+N)!} \tag{8}$$

iar pentru funcţia de undă radială estimaţia:

$$R(r) \sim a_0\, r^{\Lambda-1}\, \Lambda!\, e^{ikr} \sum_{o}^{\infty}{}_{\nu} \frac{(-2ikr)^\nu}{(\Lambda+\nu)!} \sim$$

$$\sim \frac{a_0}{r} \frac{\Lambda!}{(-2ik)^\Lambda} \left\{ e^{-ikr} - e^{+ikr} \sum_{o}^{\Lambda-1}{}_{\mu} \frac{(-2ikr)^\mu}{\mu!} \right\} \tag{9}$$

Din interpretarea fizică a funcţiunii de undă pentru stările rezonante rezultă că în expresia asimptotică nu trebuie să apară termeni de forma $r^{-1}\exp(-ikr)$. Pentru a înlătura dificultatea, seria funcţiunii $Q(r)$ se taie transformîndu-se într-un polinom de grad ν. Condiţia care trebuie îndeplinită în acest scop este:

$$k = \frac{-i\left(\frac{\mu g^2}{\hbar^2}\right)}{\Lambda+\nu} \tag{10}$$

Admitem că Λ este o mărime complexă. Din (10) rezultă în mod simplu că nivelele de energie sînt date de expresia:

$$E = \frac{1}{2}\frac{\mu g^4}{\hbar^2} \cdot \frac{(Im\,\Lambda)^2 - (\nu + Re\Lambda)^2}{[(Im\Lambda)^2 + (\nu+Re\Lambda)^2]^2} + \frac{\mu g^4}{\hbar^2} i \frac{Im\Lambda\,(\nu+Re\Lambda)}{[(Im\Lambda)^2+(\nu+Re\Lambda)^2]^2} \tag{11}$$

cu condiţia ca următoarele inegalităţi să fie îndeplinite:

$$(Im\Lambda)^2 - (\nu + Re\Lambda)^2 > 0;\ Im\Lambda\ (\nu + Re\Lambda) < 0 \tag{12}$$

Din (6) şi (12) obţinem:

$$\Lambda = \frac{1}{2} - i\sqrt{2r_0\frac{\mu g^2}{\hbar^2} - (l+1/2)^2}$$

$$2r_0\frac{\mu g^2}{\hbar^2} - (l+1/2)^2 - (\nu+1/2)^2 > 0 \tag{13}$$

iar stările rezonante sînt date de ecuaţia:

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{g^2}{\hbar c}\right)^2 \mu c^2 \cdot \frac{2r_0\frac{\mu g^2}{\hbar^2} - \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 - \left(\nu+\frac{1}{2}\right)^2}{\left[2r_0\frac{\mu g^2}{\hbar^2} - \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\nu+\frac{1}{2}\right)^2\right]^2}$$

$$- \left(\frac{g^2}{\hbar c}\right)^2 \mu c^2 \cdot i \frac{\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\sqrt{2r_0\frac{\mu g^2}{\hbar^2} - \left(l+\frac{1}{2}\right)^2}}{\left[2r_0\frac{\mu g^2}{\hbar^2} - \left(l+\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\nu+\frac{1}{2}\right)^2\right]^2}$$

Importanţa euristică a cazului prezentat constă în faptul că nu se cunoaşte un alt caz de rezolvare a ecuaţiei lui Schrödinger cu energie complexă, în mod analitic. Deoarece soluţia este exactă, se poate face în acest caz un studiu comparativ cu aproximaţia W.K.B.J. (semi-clasică). De asemenea se poate aborda problema timpului de viaţă şi a legii de dezintegrare exponenţială pentru un agregat cuanto-mecanic înconjurat de o barieră Coulombiană.

MODELUL PĂTURILOR NUCLEARE

Prof. doctorand *TÂRNOVEANU G. IOAN*, Constanţa

O serie de probleme de fizică nu se pot aborda direct, din această cauză se recurge la modele, pe care le vom defini ca fiind cadre de rezolvare a problemei propuse prin folosirea de analogi cu probleme deja soluţionate. Se impune cu necesitate introducerea în problema de soluţionat a ipotezelor suplimentare, care să reproducă condiţiile problemei deja soluţionate.

În cadrul spectroscopiei nucleare teoretice se pune problema determinărilor stărilor staţionare, ale unui sistem de n nucleoni în interacţie — deci a rezolvării ecuaţiei Schrödinger corespunzătoare.

Admitem faptul că interacţiile dintre nucleon sînt numai interacţii de perechi de nucleoni. Notăm cu V_{ij} potenţialele interacţiei biparticulă, în care i şi j iau valorile de la 1, 2, 3, 4 ... n. Interacţia totală nucleon-nucleon este o sumă de potenţiale biparticulă,

$$V = \sum_{\substack{i<j \\ i,j=1,2,3...n}} V_{ij} \tag{1}$$

Să notăm cu ψ funcţia de undă care descrie stările staţionare ale celor n nucleoni şi ea v-a satisface ecuaţia Schrödinger :

$$-\frac{h^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\Delta_i\psi + \left(\sum_{\substack{i<j \\ i,j=1,23...n}} V_{ij}\right)\psi = E\psi \tag{2}$$

Pentru determinarea funcţiilor de undă ψ trebuie să cunoaştem două probleme :

a) forma potenţialului biparticulă ;

b) modul de rezolvare în general a ecuaţiei Schrödinger.

În momentul de faţă pentru cazul $n \geqslant 3$ este imposibilă rezolvarea directă a acestei ecuaţii prin metode analitice şi de aceea este necesară recurgerea la ipotezele modelelor nucleare.

Este cunoscut faptul că :

a) electronii se mişcă într-un cîmp mediu coulumbian generat de nucleu iar

b) interacţiile dintre electroni sînt neglijate în comparaţie cu interacţia electroni- nucleu.

În cazul nucleului nu mai avem un centru atractiv şi din această cauză apare dificultatea în compararea dintre atom şi nucleu. Cu toate

acestea, se poate imita situaţia din atom folosind teoria Hartree — Fock. În cadrul acestei teorii, se indică procedeul prin care stările a n nucleoni în interacţie pot fi considerate ca stări de n nucleoni independenţi ce se mişcă într-un cîmp mediu comun — numit self — consistent.

Prin urmare în cadrul modelului în pături, se consideră că nucleonii se deplasează independent într-un potenţial mediat „self-consistent" care înglobează în el cea mai mare parte a interaţciei totale nucleon-nucleon. Din această cauză interacţia totală $\sum_{\substack{i<j \\ i,j=1,2,3...n}} V_{ij}$ o vom descompune în doi termeni :

a) o sumă de potenţiale uniparticulă $\sum_{i=1}^{n} V_i$

b) o sumă de potenţiale biparticulă $\sum V'_{ij}$, denumită *interacţia reziduală.* O denumim interacţie reziduală, deoarece o considerăm neinclusă în cîmpul self-consistent şi va fi tratată ca o corecţie la potenţialul $\sum_{i=1}^{n} V_i$.

Se impune acum o nouă ipoteză cu privire la postularea formei potenţialului uniparticulă V_i în aşa fel ca să fie comod de utilizat.

Alegem pentru potenţialul uniparticulă V_i — oscilatorul armonic izotrop de formă :

$$V_i = \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{m\omega^2}{2} \cdot r^2 \tag{3}$$

Ecuaţia Schrödinger pentru un nucleon independent, ce se mişcă ca şi ceilalţi în mod independent, într-un astfel de potenţial de forma (3) este :

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta\psi + \frac{m\omega^2}{2} r^2 \psi = E\psi \tag{4}$$

Rezolvarea ei nu mai este o dificultate din punct de vedere matematic. Funcţia de undă $\psi(r)$ se va scrie în sistemul de coordonate carteziene ca un produs de trei funcţii.

$$\psi(r) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \tag{5}$$

Substituind (5) în ecuaţia (4) şi după împărţirea cu produsul X Y Z, ecuaţia (4) devine,

$$-\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\ddot{X}}{X} + \frac{\ddot{Y}}{Y} + \frac{\ddot{Z}}{Z}\right) + \frac{k}{2}(x^2 + y^2 + z^2) = E \tag{6}$$

Vom scrie energia totală E ca fiind compusă aditiv din energiile mişcărilor pe cele trei axe.

$$E = E_x + E_y + E_z \tag{7}$$

Revenind cu (7) în (6) putem scrie din această relaţie trei ecuaţii diferenţiale.

$$\ddot{X} + \frac{2m}{h^2}\left(E_x - \frac{kx^2}{2}\right) X = 0 \qquad (8-a)$$

$$\ddot{Y} + \frac{2m}{h^2}\left(E_y - \frac{ky^2}{2}\right) Y = 0 \qquad (8-b)$$

$$\ddot{Z} + \frac{2m}{h^2}\left(E_z - \frac{kz^2}{z}\right) Z = 0 \qquad (8-c)$$

Ecuaţiile (8 a), (8 b), şi (8 c), nu sînt altceva decît ecuaţiile Schrödinger pentru oscilatorii liniar armonici pe cele trei axe **ox, oy, oz.**

Integrînd aceste ecuaţii ele admit următoarele valori proprii :

$$E_x = h\omega\left(n_x + \frac{1}{2}\right) \qquad (9\ a)$$

$$E_y = h\omega\left(n_y + \frac{1}{2}\right) \qquad (9\ b)$$

$$E_z = h\omega\left(n_z + \frac{1}{2}\right) \qquad (9\ c)$$

unde am notat cu ω pulsaţia oscilatorului dată de relaţia

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (10)$$

Numerele n_x, n_y, n_z iau valori întregi şi ne-negative de la 0, 1, 2, 3 . . . .

Substituim (9 a), (9 b), şi 9 c) în (7) atunci energia totală se scrie :

$$E_N = h\omega\left(N + \frac{3}{2}\right) \qquad (11)$$

unde N este egal cu

$$N = n_x + n_y + n_z \qquad (12)$$

şi ia valorile întregi şi nenegative 0, 1, 2, 3, . . .

Funcţiile proprii $\psi(r)$ ale ecuaţiei (4) depind în primul rînd de numerele cuantice n_x, n_y, n_z. Forma ei analitică are expresia :

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = (\alpha\sqrt{\pi})^{-\frac{3}{2}}(2^N n_x! n_y! n_z!)^{-\frac{1}{2}} H_{n_x}\left(\frac{x}{\alpha}\right)\cdot H_{n_y}\left(\frac{y}{\alpha}\right)\cdot H_{n_z}\left(\frac{z}{\alpha}\right) \qquad (13)$$

unde constanta are expresia :

$$\alpha = \left(\frac{h}{M\omega}\right)^{1/2} \qquad (14)$$

iar H_{n_x} este polinomul Hermite de gradul n_x.

Dacă vom ţine seama că cîmpul self-consistent are simetrie sferică este mai normal să folosim coordonatele sferice de cît cele carteziene, pentru exprimarea funcţiilor proprii ale ecuaţiei (4). Etapele principale pe care trebuie să le trecem, sînt :

a) operatorul laplacian Δ, ce apare în ecuaţia (4) v-a fi scris în coordonate sferice.

b) se v-a separa partea radială de ce-a unghiulară în funcţia de undă, pe care o vom scrie :

$$\psi (r, \theta, \varphi) = R (r)\ Y (\theta, \varphi) \tag{15}$$

c) se impune condiţia ca partea radială să fie finită în origine şi să se anuleze la infinit,

d) partea unghiulară $Y(\theta, \varphi)$ satisface ecuaţia unghiulară,

$$\Omega\ Y + \lambda\ Y = 0 \tag{16}$$

unde operatorul Ω depinde de θ şi φ şi este legat de expresia pătratului momentului cinetic L^2 prin relaţia.

$$\Omega = -L^2 = -\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{17}$$

Constanta λ din relaţia (16) trebuie să fie de forma :

$$\lambda = l\ (l + 1) \text{ cu valorile lui } l = 0, 1, 2, 3 \ldots \tag{18}$$

unde l este numărul cuantic orbital.

Funcţia $Y\ (\theta, \varphi)$ trebuie să fie funcţie proprie a operatorului proiecţie pe axa **oz** a momentului cinetic orbital, deoarece L^2 şi L_z comută între ei. Din această cauză, este necesar să descriem partea unghiulară printr-un al doilea număr cuantic m — denumit număr cuantic magnetic, ce poate lua $2\ l + 1$ valori pentru un l dat, deci

$$m = -l,\ -l + 1, -l + 2, \ldots, l - 1, l, \tag{19}$$

Aşa cum precizăm la punctul (c), funcţia radială R trebuie să se anuleze la infinit din care rezultă că :

$$\frac{E}{h\omega} = 2n + l + \frac{3}{2} = 2n' + l - \frac{1}{2} > 0 \tag{20}$$

unde n şi n' iau valorile

$$n = 0, 1, 2, 3 \ldots \tag{20 a}$$

$$n' = 1, 2, 3, 4 \ldots$$

iar între n şi n' există relaţia :

$$n' = n + 1 \tag{20 b}$$

Notăm cu :

$$N = 2\ n + l \text{ cu } N = 0, 1, 2, 3 \ldots \tag{21}$$

atunci valorile proprii ale energiei se scriu :

$$E_N = h\omega\left(N + \frac{2}{3}\right) \tag{22}$$

Din (21) se deduce imediat că între numărul cuantic orbital l şi numărul cuantic principal N există relaţiile :

$$l \leqslant N \text{ şi } N - 1 = 2\ n = \text{număr par} \qquad (23)$$

Din expresiile (11) şi (22) rezultă că oscilatorul tridimensional are nivele echidistante care se succed la un interval $\hbar\,\omega$. Aceste nivele sînt degenerate. Ne propunem să calculăm gradul de degenerare g_N al unui nivel N dat, înţelegînd prin g_N numărul de moduri distincte în care se poate realiza egalitatea (12). Pentru nivelul fundamental $N = 0$ se poate realiza într-un

Tabelul nr. 1

n_x	$n_y + n_z$	Nmărul de posibilităţi
N	0	1
$N-1$	1	2
$N-2$	2	3
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.
0	N	$N+1$

singur mod : $n_x = n_y = n_z = 0$ deci nivelul nu este degenerat, iar funcţia de undă este ψ_{000}. Dacă $N = 1$ avem trei funcţii de undă corespunzătoare ψ_{100}, ψ_{010}, ψ_{001} prin urmare nivelul este triplu degenerat.

Din tabelul Nr. 1, rezultă numărul posibilităţilor de descompunere ale lui N în trei numere.

Sumînd numărul de posibilităţi, obţinem gradul de degenerare g_N ţinînd cont că numerele din ultima coloană sînt într-o progresie aritmetică, se obţine :

$$g_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2) \qquad (24)$$

Datorită faptului că nucleonul are două posibilităţi de orientare a spinului, ocuparea nivelelor făcîndu-se în perechi, începînd cu cele mai coborîte nivele, rezultă următoarea succesiune de numere : 2, 8, 20, 40, 70, 112, 168.

Numerele magice

O serie de proprietăţi nucleare, suferă salturi atunci cînd numărul de protoni Z sau N numărul de neutroni, al unui nucleu este egal cu unul din numerele 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184. Aceste numere se numesc *„magice"*. Tocmai existenţa acestor numere magice puse în evidenţă experimental, a sugerat ideea unui model cu structuri în pături — în care aceste numere ar fi numere la care are loc închiderea păturilor.

Se observă că folosind un potențial de oscilator armonic izotrop s-a reușit să se pună în evidență doar primele numere magice: 2, 8, și 20, iar celelalte numere magice : 28, 50, 82, 126, 184, nu s-au mai putut obține.

Varianta Mayer — Jensen (modelul M. J.)

Pentru explicarea numerelor „magice" M. G. Mayer și J.H.D. Jensen au introdus o ipoteză fundamentală în care se presupune existența unui cuplaj puternic, spin- orbită între nucleoni. Aceste cuplaje, implică existența unei *structuri fine nucleare* — ceea ce înseamnă că un nivel nuclear oarecare caracterizat prin numerele cuantice n și l, se despică în două nivele pe care le vom caracteriza prin numerele cuantice moment cinetic total $j = l \pm 1/2$. Aceste nivele se mai numesc dubleți.

Diferența de energie între dubleții unui nivel dat este proporțională cu $2\,l + 1$ și are expresia :

$$W_{N,l-\frac{1}{2}} - W_{N,l+\frac{1}{2}} = \frac{a}{2}\frac{(\hbar\omega)^2}{Mc^2}(2l+1) \tag{25}$$

ce se poate calcula relativ ușor dacă cunoaștem valorile proprii ale energiei unui nucleon care se mișcă într-un cîmp mediu self — consistent cu interacție spin orbită.

$$W_{Nj} = U_0 + \hbar\omega\left(N + \frac{3}{2}\right) - \frac{a}{2}\frac{(\hbar\omega)^2}{Mc^2}\vec{\sigma}\cdot\vec{l} \tag{26}$$

Constanta a variază de la o pătură la alta și ea este o mărime adimensională de ordinul 10 pînă la 20.

Trebuie să remarcăm că dubletul cu $j = l + 1/2$ are o energie mai mică decît dubletul cu numărul $j = l - 1/2$

Comparînd diferența de energie dintre dubleții unui nivel dat la nucleu, cu dubleții unui nivel dat la atom, vom constata că diferența : a) este mai mult mai mare la nucleu decît la atom b) și că diferențele de energie sînt de semne contrarii.

Tocmai această situație inversă la nucleu față de atom constituie a doua ipoteză a modelului în pături.

Din aceste două ipoteze, rezultă o succesiune de nivele cu ajutorul căreia regăsim întreg șirul de numere magice: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184 — determinate experimental.

În cazul atomului prin pătură — înțelegem un grup de nivele care au toate același număr cuantic principal. Spre deosebire de atomi, la nucleu, se înțelege prin *pătură*, un șir de nivele a căror numere cuantice n', l și j pot fi diferite dar care au energii relativ apropiate și cuprinse între două numere magice succesive.

În spectroscopie, se întrebuințează în mod curent următoarea notație pentru numerele cuantice ale momentului magnetic.

Tabelul nr. 2

Valorile lui l	0	1	2	3	4	5	6...
Notația spectroscopică	s	p	d	f	g	h	*i*...

Un nivel îl caracterizăm prin n', l și j de exemplu prin $1p$ se înțelege că $n' = 1$ și $l = 1$ (vezi relația (20)), iar j poate avea două valori $j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ și $j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Dubletul va fi notat, în ordinea creșterii energiei prin $1p_{3/2}$ și $1p_{1/2}$.

Numărul maxim de nucleoni pentru un nivel (dublet) este $2j + 1$. În cazul nostru pentru $1p_{3/2}$ avem $2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$ nucleoni și respectiv $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ nucleoni.

Procedînd în mod similar și dînd succesiv valori lui N (nr. cuantic principal de oscilator) 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... și calculînd valorile lui n corespunzătoare, iar apoi ținînd cont de relațiile (20 b), (21) și (23) rezultă următoarea succesiune de nivele în care regăsim numerele magice. Tabelul nr. 3 ilustrează cele afirmate mai sus.

Tabelul 3

Pătura	I	II		III			IV	V			
Denumirea spectroscopică a nivelului	$1s_{1/2}$	$1p_{3/2}$	$1p_{1/2}$	$1d_{5/2}$	$2s_{1/2}$	$1d_{3/2}$	$1f_{7/2}$	$2p_{3/2}$	$1f_{5/2}$	$2p_{1/2}$	$1g_{9/2}$
Nr. de-nucleoni pe nivel = $2j + 1$	2	4	2	6	2	4	8	4	6	2	10
Nr. total de nucleoni	**2**	**6**	**8**	14	16	**20**	**28**	32	38	40	**50**

VI					VII						VIII						
$1g_{7/2}$	$2d_{5/2}$	$2d_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$1h_{11/2}$	$1h_{9/2}$	$2f_{7/2}$	$2f_{5/2}$	$3p_{3/2}$	$3p_{1/2}$	$1i_{13/2}$	$2g_{9/2}$	$3d_{5/2}$	$1i_{11/2}$	$2g_{7/2}$	$4s_{1/2}$	$3d_{3/2}$	$1j_{15/2}$
8	6	4	2	12	10	8	6	4	2	14	10	6	12	8	2	4	16
58	64	68	70	**82**	92	100	106	110	112	**126**	136	142	154	162	164	168	**184**

În figura nr. 1, reprezentăm schematic distanțele energetice dintre nivelele nucleare în varianta M.J. În Stînga sînt date valorile lui N din expresia (21).

Consecința deplasării nivelelor de tipul $j = l \pm \frac{1}{2}$ este apropierea unor nivele caracterizate printr-un moment cinetic total j, mare de nivele caracterizate printr-un moment cinetic mic. Exemplu : $2\,p_{1/2}$ și $1\,g_{9/2}$; $3\,s_{1/2}$ și $1\,h_{11/2}$; $3\,p_{1/2}$ și $1\,i_{13/2}$; $3\,d_{3/2}$ și $1\,j_{15/2}$.

Pentru determinarea proprietăților unui nucleu ca de pildă spinul stării fundamentale, paritatea, momentul magnetic, etc., trebuie să enunțăm încă trei ipoteze ale variantei M.J. — denumite reguli de cuplaj

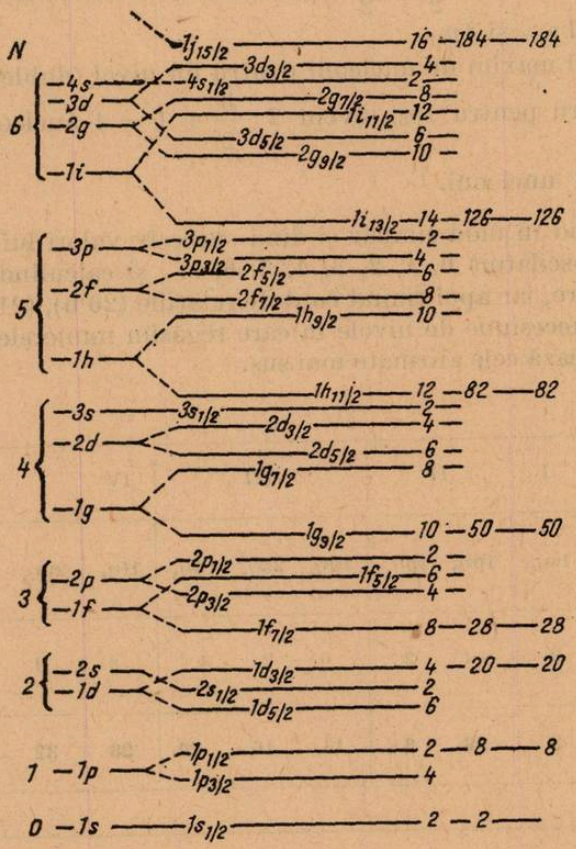


Fig. 1

Prima regulă de cuplaj

Stările fundamentale ale nucleelor cu Z par de protoni și N par de neutroni au momentul cinetic total nul și paritatea funcției de undă este pozitivă *.

A doua regulă de cuplaj

În nucleele cu Z par și N impar proprietățile stării fundamentale sînt determinate numai de configurațiile neutronice; în nucleul cu Z impar și N par proprietățile stării fundamentale sînt determinate numai de configurațiile protonice.

A treia regulă de cuplaj

Într-un nucleu cu A impar, nucleonii de aceeași specie, existenți în număr impar, își complectează momentele lor cinetice în așa fel încît în

* Spuneam că paritatea unui nivel este pozitivă sau negativă după cum l este respectiv par sau impar.

general momentul nuclear total J este identic cu momentul cinetic total al ultimului nivel nuclear ocupat j.

Din regula întîia deducem că nucleele par-pare, au momentul lor cinetic total J nul, iar celelalte momente magnetice și cvadripolare sînt și ele nule. Aceste nuclee au simetrie sferică.

Conform regulii II rezultă că toți izotopii cu Z impar dat și A impar au același spin nuclear.

Din regula III rezultă că dacă A este impar, starea fundamentală este determinată de ultimul nucleon ce se mișcă pe un nivel de moment cinetic j, în cîmpul cu simetrie sferică, produs de miezul cu număr de protoni par și neutroni par. Acest nivel pe care se găsește nucleonul impar se numește *nivel activ*.

În 1937 T. Schmidt a introdus *modelul uniparticulă* a cărui ipoteză fundamentală este: în starea fundamentală a nucleelor impare toți nucleonii de același tip cu excepția ultimului nucleon impar, formează un miez de spin total zero care nu influențează proprietățile nucleare — proprietăți ce sînt determinate exclusiv de ultimul nucleon impar.

Modelul în pături M. J. nu se reduce la modelul uniparticulă, ci îl conține (vezi regula III).

O ultimă problemă ce va fi abordată, este că succesiunea de nivele protonice diferă la un moment dat de nivelele neutronice.

Succesiunea de nivele este identică pînă la $N = Z = 50$ atît pentru protoni cît și pentru neutroni.

Să încheiem printr-un exemplu concret în care să analizăm nucleul de $^{63}_{29}Cu$. Cei 29 protoni au următoarea configurație:

$$(1\,s_{1/2})^2\,(1\,p_{3/2})^4\,(1\,p_{1/2})^2\,(1\,d_{5/2})^6\,(2\,s_{1/2})^2\,(1\,d_{3/2})^4\,(1\,f_{7/2})^8\,(2\,p_{3/2})^1$$

Configurația neutronilor este:

$$(1\,s_{1/2})\,(1\,p_{3/2})^4\,(1\,p_{1/2})^2\,(1\,d_{5/2})^6\,(2\,s_{1/2})^2\,(1\,d_{3/2})^4\,(1\,f_{7/2})^8\,(2\,p_{3/2})^4\,(1\,f_{5/2})^2$$

Spinul stării fundamentale al nucleului $^{63}_{29}Cu$ este $J = j = \frac{3}{2}$ — ținînd cont de regulile de cuplaj.

În momentul de față prin modelul din pături, se subînțelege varianta M.J.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. G. Mayer, J. H. D. Jensen*, Elemantary Theory of Nuclear Shell Structure, Jhon Wily NEW—YORK, 1955.
2. *A. De Shalit, I. Talmi*, Nuclear Shell Theory, Academic Press, New—York — London, 1963.
3. *A. Sanielevici, D. Bogdan*, Structura nucleului atomic și tranziții radioactive, Editura Academiei, București 1958.
4. *I. Brînduș, A. Corciovei, M. Iosifescu, A. Săndulescu*, Elemente de teoria nucleului, Editura Tehnică, București 1969.
5. *I. G. Tîrnoveanu* — R.F.C. seria A. vol. 10 (5) p. 183—189 (1973).

REGIMUL DE FUNCȚIONARE AL UNUI OSCILATOR DE AUDIOFRECVENȚĂ CU TRANZISTOR

Prof. *VLAD ȘTEFAN*, Prundul Bîrgăului

Scopul lucrării este determinarea regimului de funcționare al unui oscilator de audiofrecvență cu ajutorul oscilografului catodic. S-a folosit oscilatorul din trusa IMD pentru experiențe cu semiconductori (M.I. — N.I.I. 495—64).

Schema montajului este indicată în fig. 1.

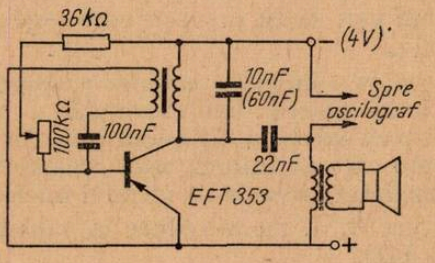


Fig. 1

Se observă că este vorba de un oscilator tip Meissner, realizat cu un tranzistor în montaj „emitor comun" cu circuitul oscilant montat în colector. Pentru ca înfășurarea de reacție să nu șunteze joncțiunea emitor-bază, este folosit un condensator de decuplare $C = 100$ nF, care însă influențează regimul de lucru al oscilatorului.

Polarizarea bazei se realizează printr-o rezistență variabilă. Lucrarea urmărește să studieze forma oscilațiilor în funcție de valoarea rezistenței de polarizare și a condensatorului din circuitul oscilant.

S-a luat tensiunea direct de la bornele circuitului oscilant, cu ajutorul unui cablu blindat, prevăzută cu un condensator de decuplare. Prima oscilogramă a fost luată pentru o capacitate de 10 nF în circuitul oscilant

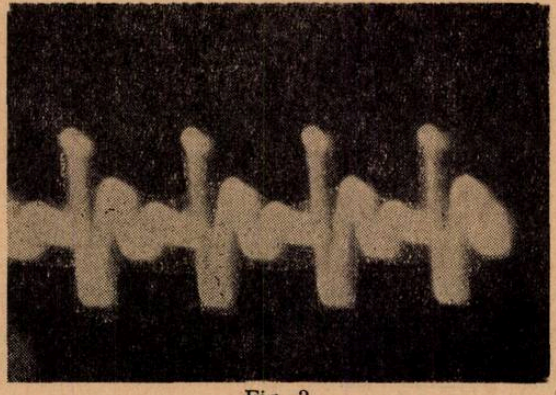


Fig. 2

și o rezistență de polarizare de 136 K Ω. În fig. 2 se observă că NU avem o oscilație sinusoidală, ci o succesiune de oscilații amortizate. Acest fapt se datorează blocării periodice a lanțului de reacție, prin încărcarea con-

densatorului de decuplare C. Cînd tensiunea la bornele condensatorului scade la o valoare suficient de mică pentru ca tensiunea de polarizare a bazei să asigure deblocarea lanţului de reacţie, în circuitul oscilant se introduce energie. Aceasta asigură efectuarea unor oscilaţii ce se amortizează din cauză că lanţul de reacţie fiind blocat energia se pierde prin efect disipativ.

Fig. 3

Modificînd rezistenţa de polarizare, variază frecvenţa de repetiţie a impulsurilor astfel formate. După cum se observă, montajul funcţionează ca un oscilator autoblocat („blocking"), dar se deosebeşte de acesta prin circuitul oscilant, care asigură oscilaţiile amortizate.

Dacă se foloseşte un condensator de 60 nF în circuitul oscilant, apare o situaţie modificată pentru $R = 36$ K Ω. După cum se vede în fig. 3, timpul de blocare al lanţului de reacţie este mai redus, şi oscilatorul începe

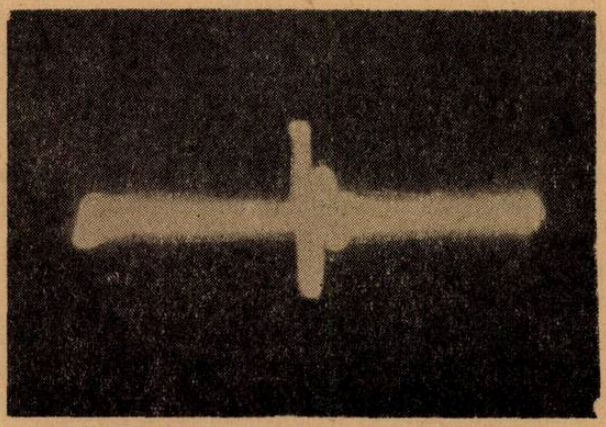


Fig. 4

să se apropie de regimul sinusoidal. Pentru $C = 60$ nF şi $R = 136$ K Ω, se vede din fig. 4 că perioada de repetiţie a impulsurilor e mai mare. Deci, pentru ca un oscilator să funcţioneze în regim sinusoidal, trebuie ca lanţul (circuitul) de reacţie să se deschidă exact la momentul potrivit, pentru a introduce energie în circuitul oscilant. Ori, la noi, circuitul de reacţie

introduce energie în circuitul oscilant, cu o întîrziere sistematică, determinată de constanta de temporizare datorită condensatorului C, şi de valoarea curentului de polarizare, determinat de R.

S-a mai constatat că la acest montaj, sarcina (un difuzor de0,25W, cu potenţiometrul respectiv) are o mare influenţă asupra regimului de funcţionare. Este influenţată atît amortizarea oscilaţiilor în cadrul unui impuls, cît şi frecvenţa de repetiţie a impulsurilor.

Drept încheiere, amintim că montajul acesta poate fi folosit ca exemplificare pentru oscilaţiile amortizate (împreună cu oscilograful catodic), sau, ca simplu generator de audiofrecvenţă. Cînd am folosit oscilatorul pentru alimentarea interferometrului Quinque, s-a observat destul de bine fenomenul de interferenţă sonoră, dar minimele nu au fost nule, din cauză că oscilaţiile nu sînt strict sinusoidale.

LEGĂTURA DE HIDROGEN

Conf. dr. *DINU ZĂVOIANU**, Bucureşti

Studiul proprietăţilor fizico-chimice ale unor substanţe organice a arătat numeroase anomalii care nu au putut fi interpretate dintr-un punct de vedere unitar, decît în ultimul timp.

Astfel, prima anomalie observată, este tendinţa spre oscilaţie a unor substanţe organice, care posedă în molecula lor anumite funcţiuni. Aceste substanţe, în stare lichidă sau în anumiţi solvenţi nepolari — deci cu putere disociantă redusă — prezintă greutăţi moleculare mai mari decît cele deduse din formula lor chimică. De exemplu, apa în stare de vapori nu este asociată, pe cînd în stare lichidă este asociată; la trecerea din stare de vapori în stare lichidă, se constată o modificare atît de mare a spectrelor de difuzie combinată a luminii şi a spectrelor în infraroşu încît se conchide că asociaţia moleculelor este legată de modificări importante ale valenţei. Alcoolii, fenolii, amidele, se asociază de asemenea într-un fel de polimeri, ale căror greutăţi moleculare depind de temperatură, de concentraţie şi de natura solventului.

Acizii organici se prezintă în stare de dimeri; greutăţile lor moleculare nu depăşesc dublul greutăţii moleculare normale şi într-un domeniu larg de temperatură gradul lor de asociaţie rămîne tot 2.

Din cele de mai sus rezultă că se pot obţine două feluri de asocieri: unele asocieri în care numărul de molecule asociate este nedefinit şi depinde de condiţiile experimentale, şi alte asocieri, în care numărul de molecule asociate este definit şi este pînă la un punct, independent de condiţiile experimentale.

* Facultatea de Chimie

Substanţe ca eterii, esterii nu prezintă asociaţii, ceea ce arată că atomul de hidrogen din molecula apei, a alcoolilor, a fenolilor, a acizilor etc., joacă un rol de asociaţie.

Unii fenoli şi unele amine substituite prezintă tensiune de vapori anormală, solubilităţi foarte deosebite ale izomerilor orto faţă de cele ale izomerilor meta şi para. În general, izomerii orto prezintă atît proprietăţi fizice cît şi proprietăţi chimice cu totul diferite de cele ale celorlalţi izomeri; în chimia organică s-a consacrat denumirea pentru aceste comportări de *orto-efect.*

Pentru explicarea tuturor anomaliilor observate s-a emis teoria formării legăturilor de hidrogen (punţi de hidrogen) care se stabilesc între diferite părţi ale aceleaşi molecule sau între moleculele diferite şi care au drept consecinţă influenţarea proprietăţilor fizice, în mai mică măsură proprietăţile chimice ale substanţelor organice şi uneori chiar mersul unor reacţii chimice.

Legătura de hidrogen este considerată ca un tip special de interacţie dipol-dipol, în care, de exemplu, un atom de oxigen care are caracter electronegativ, fie că face parte dintr-o grupare hidroxil sau carbonil, poate atrage un atom de hidrogen dintr-o altă grupare —OH, aceasta putînd să se găsească în aceeaşi moleculă sau în alta. Datorită polarităţii legăturii —OH, hidrogenul din această grupare are un caracter electro pozitiv şi poate fi atras uşor de un alt atom de oxigen; se formează o punte, o legătură de hidrogen care se reprezintă astfel:

$$H - O : \cdots\cdots H - O :$$

Atomul de hidrogen fiind mic, nucleul său se poate apropia mai mult de electronii neparticipanţi ai unor atomi, ca de exemplu azot, oxigen, fluor, ceea ce arată că legătura de hidrogen este o legătură de natură electrostatică.

Studiile RMN efectuate asupra alcoolului etilic lichid în care moleculele sînt asociate prin legături de hidrogen, au semnalul protonului hidroxilic situat spre marginea slabă a cîmpului, în timp ce în spectrul RMN al alcoolului monomer semnalul este deplasat dincolo de acela al protonilor grupei — CH_3. Această constatare conduce la concluzia că, odată cu formarea unei legături de hidrogen, densitatea electronică din jurul atomului de hidrogen este micşorată, fapt care dovedeşte natura electrostatică a acestei legături.

Legăturile de hidrogen sînt mai puternice decît forţele van der Waals, dar mai slabe decît legăturile covalente, reprezentînd aproximativ 5 — 10 % din tăria acestora. Legăturile de hidrogen se formează numai prin intermediul atomilor de hidrogen legaţi de atomi cu caracter puternic electronegativ şi cu volum atomic mic:

$$F - H > - O - H > N - H > - S - H > - C - H$$

Legătura C — H este prea puţin polară pentru a putea forma o legătură de hidrogen, totuşi în unele cazuri au fost semnalate astfel de legături pe care le pot forma atomii de hidrogen din moleculele de tipul HCX_3.

Legăturile de hidrogen frecvent întîlnite sînt următoarele :

F — H ..... F	2,25 — 2,50 Å
O — H ..... O	2,54 — 2,87 Å
N — H ..... N	2,65 — 3,10 Å
O — H ..... N	2,76 — 3,00 Å

După cum se vede, distanțele dintre atomii legați prin punți de hidrogen sînt net superioare distanțelor corespunzătoare legăturilor covalente.

În ceea ce privește poziția protonului în legătura de tipul X — H ... ... Y între cei doi atomi X și Y pe care îi leagă, s-au emis în general trei ipoteze :

1) Protonul este localizat la atomul cu care este legat covalent fiind mai aproape de acesta decît de atomul donor de electroni :

$$X - H \ldots Y$$

2) Protonul oscilează între două gropi de potențial, conducînd la o stare de echilibru :

$$X - H \ldots Y = X \ldots H - Y$$

3) Protonul se găsește într-o poziție mijlocie datorită unui fenomen de rezonanță :

$$X \ldots H \ldots Y$$

Studiile făcute au arătat că legătura de hidrogen este liniară iar atomul de hidrogen nu se găsește situat la mijlocul distanței dintre cei doi atomi donor și acceptor, ci mai aproape de cel donor. De exemplu, în legătura — OH ... O hidrogenul se află la o distanță de aproximativ 1,0 Å față de un atom de oxigen și aproximativ 1,7 Å față de celălalt, fapt demonstrat prin metoda difracției neutronilor. Atomul de hidrogen aparține atomului electronegativ de care a fost legat inițial, trecerea la celălalt atom prin formarea unei legături covalente, necesitînd un consum de 36 kcal/mol.

Existența legăturilor de hidrogen poate fi pusă în evidență cu ajutorul spectrelor infraroșii, în care se constată o deplasare a benzii vibrației de alungire a grupării funcționale implicate în legătura de hidrogen spre frecvența cu valori mai mici (lungimi de undă mai mari). Această deplasare este cauzată de scăderea constantei de forță a legăturii —OH, NH etc. Prin spectrele Raman se pot obține alte indicații asupra prezenței punților de hidrogen, tot prin deplasarea benzilor caracteristice. Micșorarea frecvenței caracteristice a vibrațiilor legăturilor — OH, NH prin formarea unor legături de hidrogen corespunde unei labilizări a atomului de hidrogen, labilizare care poate fi preliminară unei reacții chimice.

Legăturile de hidrogen care se stabilesc între grupări funcționale care aparțin unor molecule diferite se numesc legături de hidrogen *intermoleculare*, iar cele care se stabilesc între grupări care aparțin aceleiași molecule se numesc legături de hidrogen *intramoleculare*.

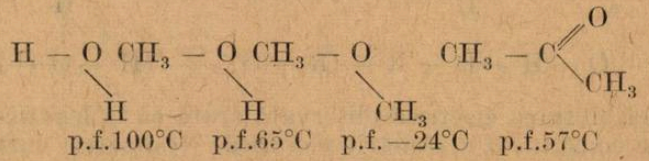
Legătura de hidrogen intermoleculară

Formarea punților de hidrogen între atomi care aparțin la două molecule diferite conduce la asocierea moleculelor, fenomen care se mani-

festă prin temperaturi de fierbere ale substanțelor respective anormal de ridicate, sau prin abateri de la legile lui Raoult. Gradul de asociere al moleculelor poate fi în unele cazuri nedefinit și depinde de condițiile experimentale, în alte cazuri este definit și pînă la un anumit punct independent de condițiile experimentale.

De exemplu, alcoolii, acizii și multe amine, amide, prezintă puncte de fierbere anormal de ridicate.

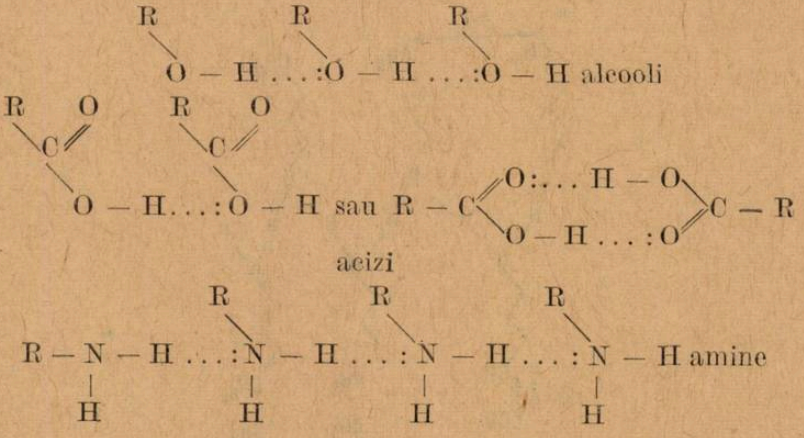
Dacă se examinează unele proprietăți fizice ale substanțelor din seria : apa, alcool metilic, dimetil eter și acetona, reiese în evidență influența exercitată de gruparea — OH asupra proprietăților.



Dacă se compară punctele de fierbere ale acestor substanțe se constată la alcool, eter și acetonă care toate au greutatea moleculară mai mare decît a apei, că au valori mai scăzute decît punctul de fierbere al acesteia, lucru care se poate atribui gradului mare în care sînt asociate moleculele de apă.

Examinînd punctele de fierbere ale alcoolului etilic 78°C și al dimetileterului —24°C (substanțe care au aceeași greutate moleculară) se observă că alcoolul etilic fierbe cu aproape 100°C mai sus decît izomerul său, în care nu este prezentă gruparea — OH. Aceeași constatare se poate face și în cazul acidului acetic p.f. 118°C și izomerului său formiatul de metil cu p.f. 31°C.

Puncte de fierbere ridicate prezintă substanțele care au în moleculă grupările — OH sau NH libere, capabile să formeze punți de hidrogen :



În cazul acizilor, datorită structurii grupării carboxil legăturile de hidrogen se stabilesc astfel încît se formează dimeri, oxigenul carbonilic funcționînd ca donor de dublet electronic.

O astfel de asociere este avantajată, deoarece se formează o configurație cu simetrie mai ridicată, mai stabilă. Acizii carboxilici sînt dimerizați atît în stare solidă, cît și în stare de vapori și în soluție în solvenți

nepolari. Legăturile de hidrogen din acizii carboxilici sînt mult mai stabile decît celelalte legături de hidrogen.

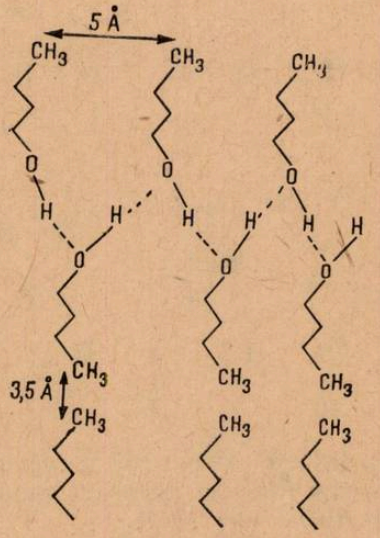
S-a constatat că la diluarea alcoolilor cu CCl_4 se schimbă spectrele în infraroșu și la diluarea suficient de mare apar benzile de absorbție ale grupării OH. În soluții concentrate, funcțiunile OH sînt mascate din cauza asocierii.

Cercetări întreprinse asupra conductibilității electrice au arătat că alcoolii în solvenți nepolari — în hexan — pot conduce curentul electric, ceea ce se poate interpreta prin ipoteza unei disocieri, după tipul sărurilor de oxoniu, a moleculelor asociate :

$$R - O - H \leftarrow O - R \Leftrightarrows (R - O)^- + {}^+(H \leftarrow O - R)$$

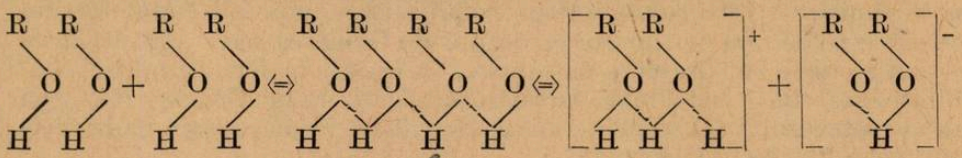
Conductibilitatea electrică observată arată că la legătuara de hidrogen se poate constata o nesimetrie electrică. Nesimetria extremă ar conduce la formularea de mai sus, corespunzătoare unei sări de oxoniu. Ipoteza de mai sus a fost abandonată, în sensul că moleculele de alcool sînt legate prin punți de hidrogen în număr nedefinit.

În stare solidă, moleculele de alcool sînt legate în rețeaua cristalină la un capăt prin punți de hidrogen, iar la celălalt capăt prin forțe van der Waals, care se exercită între grupările terminale — CH_3. Distanța dintre două catene paralele este de 5 Å, iar cea dintre grupările CH_3 este de 3,6 Å. Cum forțele van der Waals sînt mult mai slabe (aproximativ 1 kcal) decît cele corespunzătoare punților de hidrogen (între 5 și 10 kcal) la topire moleculele se vor depărta în punctele unde se exercită forțele van der Waals și de aceea alcoolii nu prezintă anomalii ale punctelor de topire. La topire se desprind din cristal grupuri de molecule asociate care persistă în lichid pînă la temperatura de fierbere, care din această cauză este anormal de ridicată.



La dizolvare însă, se desfac atît legăturile van der Waals cît și parte din legăturile de hidrogen. Desfacerea legăturilor de hidrogen se poate

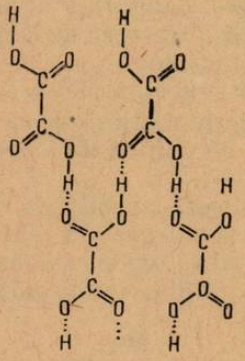
face fie simetric, fie asimetric : dacă desfacerea este simetrică, rezultă asociaţii mai mici, neutre, dacă desfacerea are loc asimetric rezultă asociaţii moleculare cu sarcini electrice de tipul combinaţiilor de oxoniu :

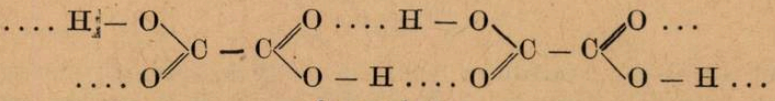


(a) (b)

Prima disociaţie (a) explică apariţia la diluare a benzilor spectrale caracteristice alcoolilor, iar cea dea de a doua (b) explică conductibilitatea electrică a soluţiilor alcoolilor.

Modul în care se formează legăturile de hidrogen poate influenţa proprietăţile cristalelor. Acidul oxalic anhidru cristalizează în două forme alfa şi beta. Coeziunea cristalului este dată de punţile de hidrogen care se stabilesc între carboxili :

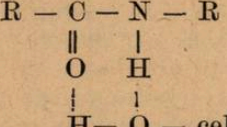




forma beta

Astfel de lanţuri străbat cristalul.

În procesul de colorare, teorie punţilor de hidrogen permite explicarea multor constatări experimentale. De exemplu, substantivitatea coloranţilor (fixarea lor pe fibra celulozică) este determinată de formarea legăturilor de hidrogen între oxidrilii celulozici şi colorant. Prin introducerea unei grupări $-C(=O)-NH-$ într-un sistem conjugat se obţine mărirea substantivităţii colorantului. Astfel, naftolul AS, un colorant ce conţine gruparea de mai sus, se fixează pe fibra celulozică şi permite colorarea prin developare, într-o baie de sare de diazoniu. Se poate interpreta această mărire a substantivităţii prin ipoteza formării de inele prin punţi de hidrogen :



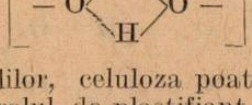
Înlocuirea hidrogenului de la azot cu o grupare — CH_3, micşorează substantivitatea foarte mult, deoarece nu se mai pot forma inele.

O proprietate importantă care este influenţată de formarea legăturilor de hidrogen este solubilitatea. Solubilitatea unei substanţe într-un solvent este de cele mai multe ori legată de formarea unei legături între solvent şi dizolvant (formare de solvate). Adeseori în fenomenul de solubilitate intervine o concurenţă între asociatele dintre moleculele substanţei sau ale solventului şi asociatele mixte (solvatele) formate între moleculele substanţei dizolvate şi solvent.

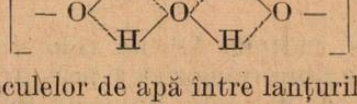
Studiindu-se solubilitatea unor compuşi de tipul haloform (CHX_3, în special $CHCl_2F$) în diferite substanţe organice ca alcooli, acizii, eteri, esteri etc. s-a emis ipoteza că atomul de hidrogen legat de atomul de carbon, sub influenţa electronegativizantă a celor trei atomi de halogen, poate forma o punte de tipul C — H ... O. Dacă solvenţii sînt ei înşişi asociaţi, ei sînt solvenţi mai slabi pentru haloformi decît substanţele care nu sînt asociate, din cauză că puntea O — H... este mai puternică decît puntea C — H...O. Dacă hidrogenul unui alcool este substituit cu un radical (eter), solubilitatea haloformului creşte foarte mult. Acelaşi lucru se constată şi pentru acizi ; trecerea de la acid la ester produce o creştere mare a solubilităţii haloformilor.

Pentru aminele primare şi secundare se constată o mare solubilitate a haloformului, ceea ce dovedeşte pe altă cale că aminele sînt puţin asociate şi ceva mai mult, dovedeşte că puntea de hidrogen N — H...N este mai slabă decît puntea C — H...N.

În cazul macromoleculelor, punţile de hidrogen pot interveni în diverse fenomene legate de dizolvare. În cazul celulozei, legăturile de hidrogen care se stabilesc între oxidrilii lanţurilor piranozice, conferă acesteia proprietăţile de infuzibilitate şi insolubilitate.



Tot din cauza oxidrililor, celuloza poate lega foarte puternic apa, care joacă în acelaşi timp rolul de plastifiant datorită faptului că se formează solvaţi între macromoleculă şi apă. Formarea solvaţilor produce o diminuare a interacţiunilor dintre macromolecule care pot aluneca astfel unele faţă de altele, sub acţiunea tracţiunii sau compresiunii. Coeziunii datorite legăturilor de hidrogen dintre oxidrilii catenelor celulozice, i se substituie o coeziune ceva mai slabă, datorită tot punţilor de hidrogen, prin intercalarea moleculelor de apă între oxidrilii alcoolici



Intercalarea moleculelor de apă între lanţurile celulozice nu schimbă structura celulozei care dă aceeaşi röentgenogramă. Dacă însă sub acţiunea unor reactivi, macromoleculele se îmbibă mult şi interacţiunile dintre macromolecule se micşorează, structura cristalină poate dispare şi substanţa macromoleculară se transformă într-un gel îmbibat uniform cu lichid, în care însă interacţiunile sînt totuşi destul de mari ca să confere masei o rigiditate importantă. Are loc fenomenul de gelatinizare care poate fi considerat ca reprezentînd dizolvarea lichidului în masa macromoleculelor.

BIBLIOTECA „ASTRA"

Dacă interacțiunile macromoleculelor sînt încă și mai mult micșorate, acestea se pot elibera din masă și trece în faza lichidă, formînd soluții care nu au rigiditate. Solubilizarea poate fi de asemenea determinată de formarea de solvați prin punți de hidrogen.

Un caz intermediar între gelatinizare și solubilizare totală este coacervarea. Interacțiunile dintre macromolecule rămîn destul de puternice pentru a permite dispersarea completă a macromoleculei; sistemul se separă în două faze lichide. Interacțiunile sînt totuși prea slabe pentru ca stratul devenit fluid să aibă o rigiditate apreciabilă. Dacă avem de a face cu un sistem polimacromolecular, macromoleculele cele mai mici au posibilitatea de a se desprinde din masa coacervată și de a se dispersa în stratul cu solvent în exces. Probabilitatea acestei desasocieri este echilibrată de probabilitatea unei reasocieri care determină echilibrul. O creștere de temperatură, mărind agitația termică și micșorînd interacțiunile, poate face să dispară fenomenul de coacervare și să aducă miscibilitate completă.

Celuloza poate prezenta toate aceste fenomene. Celuloza nativă din cauza legăturilor de hidrogen ce se stabilesc între oxidrilii catenelor pirano-zice, poate fi făcută solubilă în diferiți solvenți prin eterificare sau esterificare. Dacă eterificarea sau esterificarea este suficient de înaintată, lanțurile prianozice sînt îndepărtate unele de altele, se deblochează grupările oxidrilice rămase nemodificate, ceea ce conduce la o dispersare a derivatului celulozic într-un solvent cu care grupările oxidril libere pot forma legături de hidrogen.

Acetilceluloza cu un procent ridicat de acid acetic (62,5 % acid acetic combinat, corespunzător triacetatului de celuloză) este complet solubilă în cloroform; acetilceluloza cu un procent ceva mai scăzut de acid acetic legat (între 58 — 61 %) dă naștere cu cloroformul unui coacervat, iar acetilceluloza cu un procent încă mai scăzut de acid acetic combinat este numai gelatinizată în cloroform.

Tot datorită punților de hidrogen, solubilitatea unei substanțe într-un amestec de solvenți poate fi mai mare decît în fiecare solvent în parte. Se poate interpreta această curioasă variație a solubilității în amestecuri, admițînd că unul din solvenți, prin diluare, desface asociațiile moleculare ale celuilalt și astfel face posibilă formarea punților de hidrogen dintre substanța ce se dizolvă și solvent. Se poate admite de asemenea că prin diluare, unele legături de hidrogen sînt înlocuite cu altele mai slabe, care pot fi desfăcute de substanța care se dizolvă, ceea ce determină o creștere a solubilității.

Teoria punților de hidrogen a putut explica natura combinațiilor care se formează între acizii alifatici și aminale aromatice. Formarea acestor combinații este un proces complex datorită legăturilor de hidrogen care sînt capabile să sufere disocieri sub influența mediului, precum și datorită faptului că molecula de acid poate fi angajată în combinația respectivă prin două legături de hidrogen, ceea ce face posibilă formarea unui număr mare de cobinații între acizi și amine.

Existența legăturilor de hidrogen intermoleculare influențează și asupra altor proprietăți.

Astfel, variația vîscozității cu temperatura scoate în evidență rolul pe care îl au legăturile de hidrogen. Viscozitatea mare a glicolului și glicerinei, în comparație cu a altor lichide cu molecule de aceeași mărime se datorește țesăturii dese de punți de hidrogen care conferă o rezistență

mare la curgere. În acizii carboxilici, legăturile de hidrogen nu sînt răspîndite în tot sistemul ci sînt restrînse numai la perechi de molecule ; de aceea la aceeaşi temperatură vîscozităţile acizilor organici sînt mai mici decît ale alcoolilor respectivi.

Variaţia parachorului cu temperatura prezintă de asemenea anomalii pentru lichidele asociate : parachorul nu este constant pentru alcooli şi acizi, ci creşte cu temperatura. Valorile sînt cu cîteva unităţi mai mici decît cele calculate aditiv. Legăturile de hidrogen desfăcîndu-se cu ridicarea temperaturii, parachorul se apropie de valoarea aditivă.

A încetat din viaţă în ziua de 14 ianuarie 1974, cercetător ştiinţific principal la Institutul de Ştiinţe Pedagogice, profesor NICOLAE STĂNESCU unul din membrii fondatori ai Societăţii de Ştiinţe Fizice şi Chimice, membru în Biroul Societăţii şi colaborator activ al Societăţii şi al Revistelor de Fizică şi Chimie.

Prin dispariţia sa Societatea şi Revistele au pierdut unul dintre cei mai fideli colaboratori.

I. P. Informaţia c. 3570

Index 43 459

Lei 3

B Adtiza

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL XI

2

FEBRUARIE 1974
RFCABV 11 (2) 41—80 (1974)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

BD. REPUBLICII 55. SECTOR 3. BUCUREȘTI. Tel. 18.00.36.

SUMAR

Pag

Dr. *Dinu Zăvoianu*, București

1. Legătura de hidrogen 41

Asist. *Dănișor Nicolae*, stud. *Roșeanu Vladimir și Naiman Marian*, București

2. Formule mnemotehnice pentru stabilirea numărului atomic *Z*. 52

Pe teme de metodică

Prof. emerit *Cornelia Gheorghiu*, București

3. Elemente de modernizare a lecțiilor de chimie adresate elevilor cl. a VIII-a 54

Cercet. șt. *Nicolae Farbaș*, Timișoara

4. Difracția electronilor — metodă de cercetare a structurii metalelor 60

Prof. *Grama Gavril*, Bacău

5. Ecuația lui Meșcerski-Tiolcovski și aplicații 69

Prof. *Dtru Manda*, Giurgiu

6. Despre contribuția claselor speciale de fizică și a cercurilor de elevi la construirea unor aparate și dispozitive cu utilitate didactică și productivă 73

Chimist *Feder Marcel*, București, prof. *Ion Heroiu*, Rucăr

7. Mișcarea browniană 77

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin. D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România) **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul XI nr. 2 februarie 1974

LEGĂTURA DE HIDROGEN*

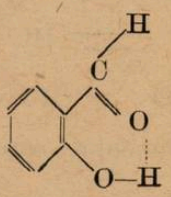
Legătura de hidrogen intramoleculară sau inelul chelatic

Dr. *DINU ZĂVOIANU*, Bucureşti

În unele molecule, care posedă anumite particularităţi de constituţie, se pot realiza legături de hidrogen interne, cu formarea unui ciclu fără tensiune, care să conducă la sisteme mai stabile decît molecula iniţială, normală. Acestor cicluri li s-a dat numele de inel chelatic şi sînt de fapt legături de hidrogen intramoleculare.

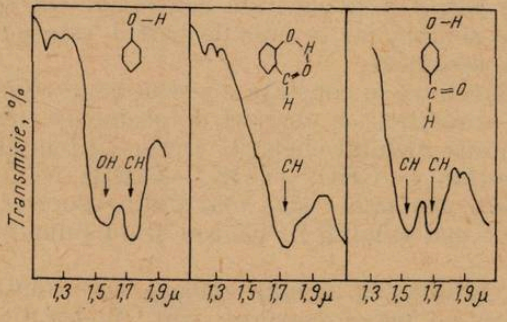
Formarea inelelor chelatice poate modifica unele proprietăţi ale substanţelor respective, întocmai ca şi legăturile intermoleculare de hidrogen.

De exemplu, spectrele în infraroşu au arătat că în aldehida salicilică, spre deosebire de izomerii meta şi para, frecvenţa grupării OH este modificată, ceea ce dovedeşte formarea unui inel chelatic, de forma:



Acest inel chelatic nu se poate forma în cazul aldehidelor meta şi para-oxibenzoice.

În fig. se poate vedea clar modificarea frecvenţei grupării OH în cazul formării inelului chelatic.

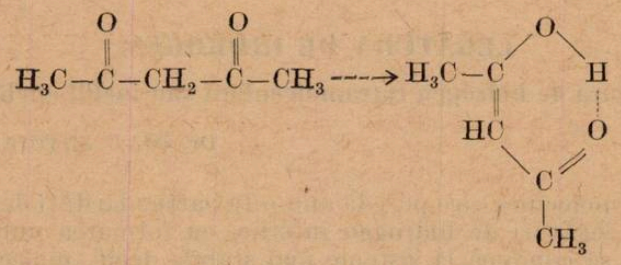


Pe ordonată este trecut procentul transmisiei, iar pe abscisă lungimile de undă respective, în microni. Prima curbă reprezintă absorbţia fenolului în care se văd maximele de absorbţie datorite grupărilor OH şi CH la

* Urmare din numărul trecut

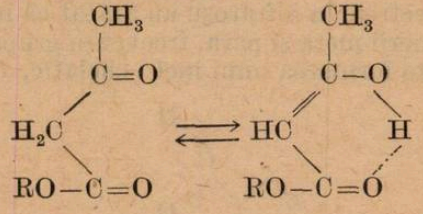
lungimi de undă foarte apropiate. A doua curbă reprezintă absorbția aldehidei salicilice din care a dispărut banda corespunzătoare grupării OH, pentru ca această bandă să reapară în a treia curbă în cazul aldehidei para-oxibenzoice în care formarea inelului chelatic este exclusă.

β-dicetonele pot forma de asemenea legături de hidrogen intramoleculare pentru formele enolice :



Pentru derivații metalici ai acetilacetonei s-a dovedit cu siguranță formarea unui ciclu chelatic.

Deosebirile observate între cele două forme ale esterului acetil acetic (forma cetonică și enolică) se pot interpreta admițînd formarea unui inel chelatic pentru forma enolică :



Faptele observate experimental care confirmă această ipoteză sînt :

— forma enolică prezintă un punct de fierbere mai scăzut decît forma cetonică contrar tuturor așteptărilor deoarece cetonele prezintă de obicei un punct de fierbere mai scăzut decît alcoolii cu același număr de atomi de carbon în moleculă.

— forma enolică ar trebui să fie mai solubilă în apă și mai puțin solubilă în eter de petrol și se constată contrariul (în apă enolul este de 20 de ori mai greu solubil, iar în eter de petrol este de 10 ori mai ușor solubil decît forma cetonică).

Pentru acetilacetonă se constată aceleași nepotriviri.

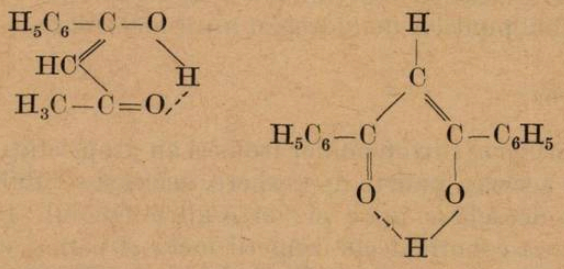
La derivații aromatici, se observă de asemenea modificări ale proprietăților la formarea inelului chelatic. Derivații fenolilor, substituiți în orto cu diverse funcțiuni (—CHO, —COR, —COOH, NO_2 etc) se deosebesc de izomerii lor meta sau para : sînt mai puțin asociați, sînt mai puțin solubili în apă, sînt mai solubili în benzen și au puncte de fierbere mai scăzute.

Formarea și stabilitatea inelului chelatic sînt condiționate de cîțiva factori, printre care cei mai importanți sînt : factorul steric și factorul energetic.

Factorul steric se manifestă prin faptul că funcțiunile între care se formează legătura de hidrogen trebuie să fie în astfel de poziții una față de cealaltă încît atomul de hidrogen să fie destul de apropiat de atomul donor. Formarea ciclurilor va fi deci limitată la un număr anumit de atomi, așa

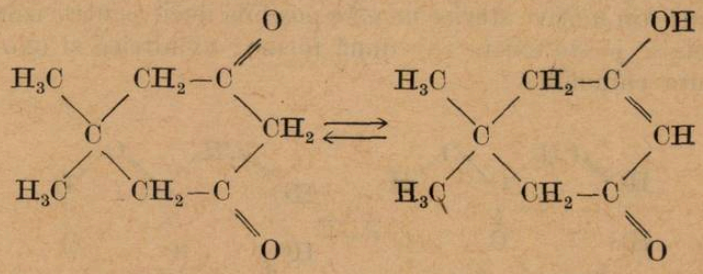
fel încît să nu existe tensiune. Ciclurile de 6 atomi sînt cele mai stabile, ciclurile de 5 atomi sînt foarte slabe.

Benzoilacetona și dibenzoilmetanul pot da forme enolice cu stabilirea unei legături de hidrogen intramoleculare :



și de aceea nu prezintă banda caracteristică a grupării OH.

Dacă sistemul beta-dicetonic se găsește într-un ciclu, cum ar fi de exemplu în 1,1-dimetilciclohexandiona — 3,5, nu se poate închide inelul chelatic din motive sterice, deși una din grupările CO se enolizează.



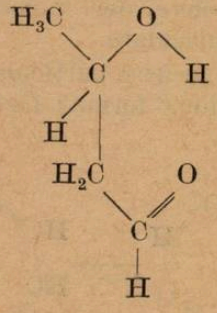
Forma dicetonică

forma monoenolică (fără inel chelatic)

1,1-dimetilciclohexandiona- 3,5

Absența inelului chelatic este dovedită prin faptul că substanța prezintă banda caracteristică a grupării OH.

Factorul energetic se manifestă prin faptul că inelele chelatice sînt mai stabile dacă sistemul conține două duble legături conjugate. Aldolul :



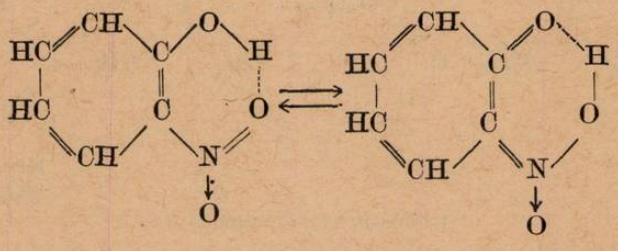
spre deosebire de acetilacetonă, deși ar putea forma inel chelatic prezintă totuși proprietățile normale ale grupei OH, deoarece la atomul de carbon

la care se găsește gruparea OH nu există dubla legătură, care să formeze un sistem de duble legături conjugate și care să stabilizeze inelul chelatic. Chiar dacă inelul chelatic se formează, el este foarte slab, încît gruparea OH poate fi pusă în evidență pe cale spectroscopică.

În cele ce urmează vom enumera cîteva exemple mai caracteristice privind aplicațiile punților de hidrogen intramoleculare.

Nitrofenolii

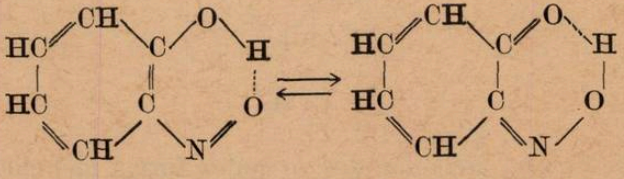
Eterii metilici ai nitrofenolilor izomeri au proprietăți foarte asemănătoare (aproape aceleași puncte de fierbere, aceleași solubilități etc). Nitrofenolii însă se deosebesc între ei: orto-nitro fenolul are un punct de fierbere mult mai coborît decît izomerii meta și para și este antrenabil cu vapori de apă. Izomerul orto este foarte greu solubil în apă dar este solubil în eter de petrol. Izomerii meta și para se comportă invers. Izomerul orto prezintă o absorbție anormală a luminii. În benzen are greutate moleculară normală ceea ce dovedește că nu este asociat. Toate aceste proprietăți se pot interpreta admițînd formarea unei punți de hidrogen interne, care din motive sterice nu este posibilă decît pentru izomerul orto. Inelul chelatic poate exista sub două forme: oxinitrică și oxo-acinitrică, cu structura chinoidică:



forma oxi-nitrică — forma oxo-acinitrică (chinoidică)

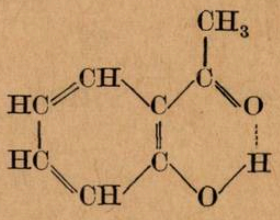
Inelul chelatic format saturează molecula. Pentru meta și para nitrofenol se constată o asociere, deci moleculele se leagă între ele prin legături de hidrogen intermoleculare.

Nitrozofenolii prezintă aceleași particularități ca și nitrofenolii și pot prezenta inel chelatic sub două forme: forma nitrozofenol și forma o-chinonmonoxima:



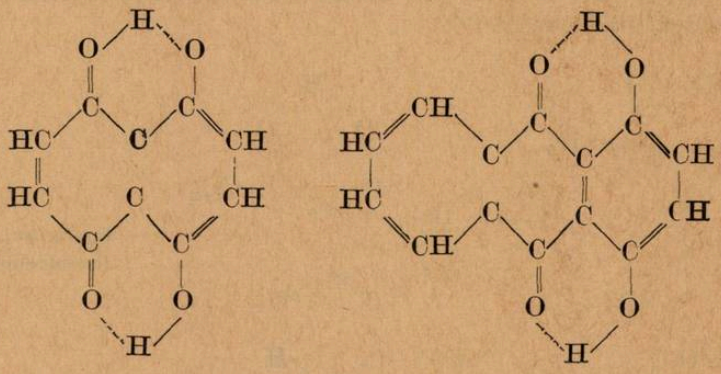
forma nitrozofenol — forma-chinomonoxima

Cetofenolii, de asemenea, pot forma un inel chelatic dacă cele două funcţiuni sînt în poziţii apropiate. Orto-oxiacetofenona poate forma un inel chelatic care produce, dispariţia bandei caracteristice a grupării OH.



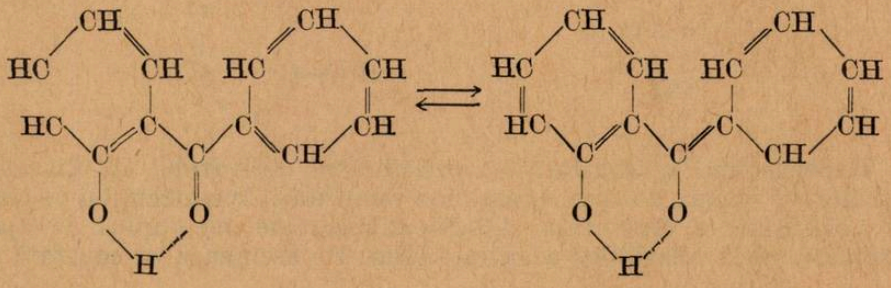
orto-oxiacetofenona

Acelaşi lucru se poate constata la oxichinonele în care se pot forma mai multe inele chelatice, în aceeaşi moleculă, dacă poziţia oxidrililor este propice. Iată cîteva exemple :



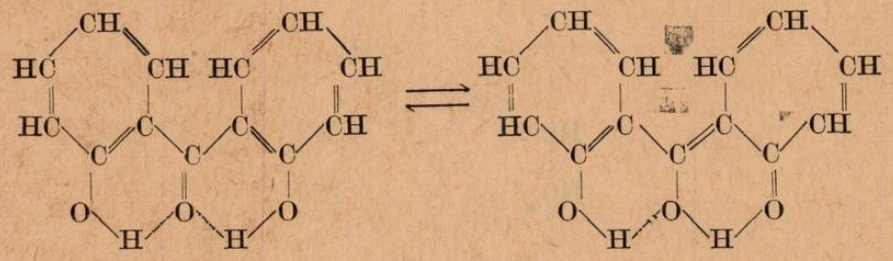
Aceste dioxichinone nu mai prezintă bandele de absorbţie ale grupărilor OH.

Formarea inelului chelatic între carbonil şi oxidril este întovărăşită la sistemele aromatice, de un efect batocrom, ceea ce se poate interpreta printr-o tendinţă a inelului chelatic de a trece în forma chinoidă. De exemplu, pentru 2 — oxi-benzofenona se stabileşte un echilibru între două forme :



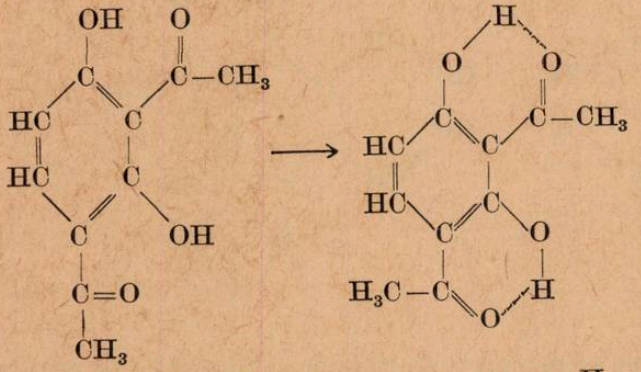
Închiderea culorii se datorește formei chinoide.

Pentru 2,2′-dioxibenzofenona se stabilește un echilibru între două forme :

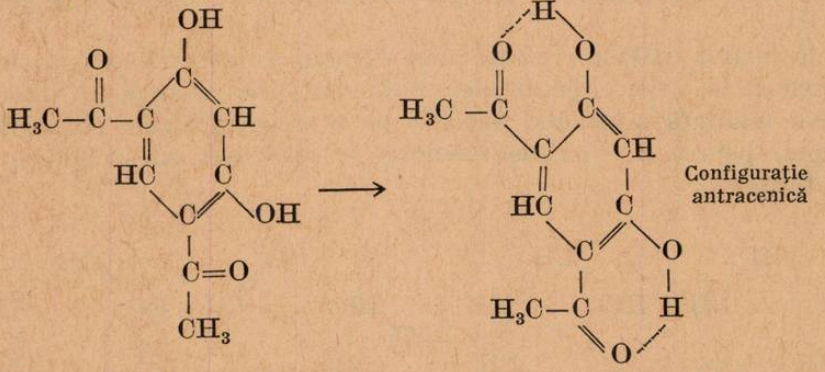


Dublul inel chelatic format, deplasează echilibrul mult spre forma chinoidă și compusul este galben strălucitor.

Un exemplu interesant de cetofenol care formează inele chelatice îl prezintă doi izomeri derivați de la rezorcină : 2,4-diacetil și 4,6-diacetil-rezorcina. Acești doi izomeri pot forma un dublu inel chelatic, conducînd la două configurații deosebite :



Configurație fenantrenică



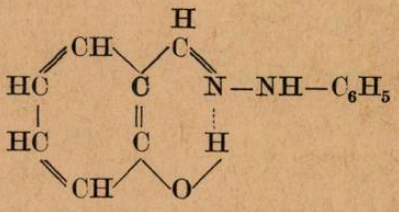
Configurație antracenică

Experimental se constată că volatilitatea derivatului 2,4-diacetil-rezorcinei cu vapori de apă corespunde volatilității fenantrenului pe cînd mica volatilitate a derivatului 4,6-diacetilrezorcinei cu vapori de apă, corespunde micii volatilități a antracenului. De asemenea se constată la

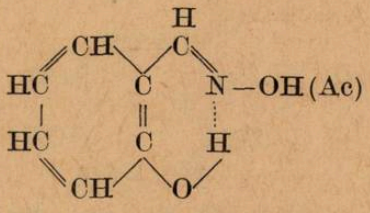
primul izomer o linie caracteristică în spectrul Raman de tipul celei corespunzătoare fenantrenului, iar în spectrul Raman al celuilalt izomer, o linie caracteristică antracenului. Deci cele două substanţe prezintă simetria fenantrenului şi simetria antracenului. De asemenea se mai constată că linia caracteristică carbonilului este deplasată spre frecvenţe mai joase, fapt cu totul general în cazurile formării inelelor chelatice.

Inele chelatice cu atom de azot

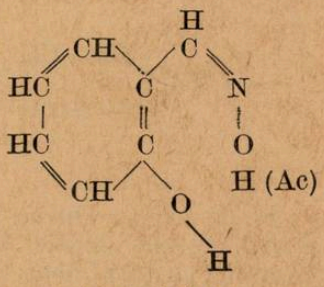
Prin studii în infraroşu s-a stabilit că fenilhidrazona o-oxibenzaldehidei formează un inel chelatic :



Proprietatea de a forma inele chelatice a fost folosită pentru stabilirea configuraţiei absolute a oximelor. De exemplu, din cele două oxime steroiezomere ale aldehidei salicilice, numai una prezintă banda caracteristică grupării OH :

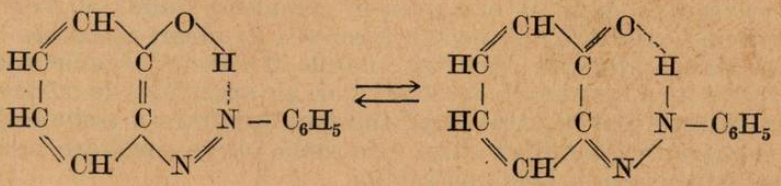


formează chelat

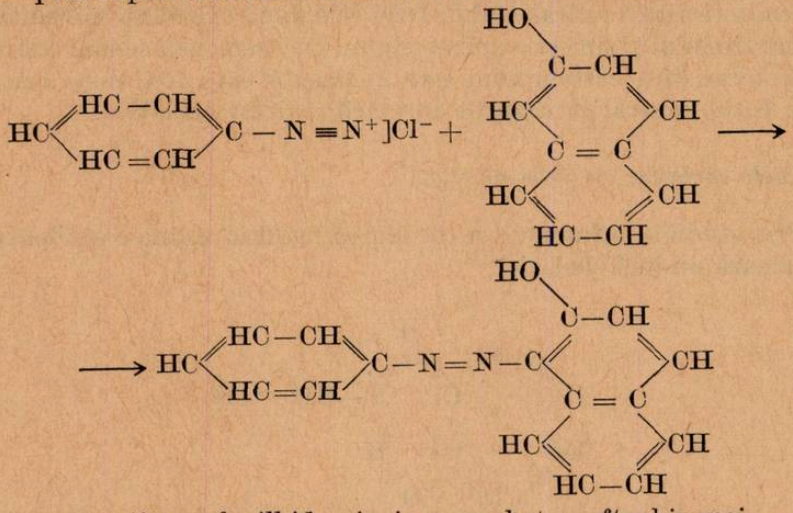


nu formează chelat

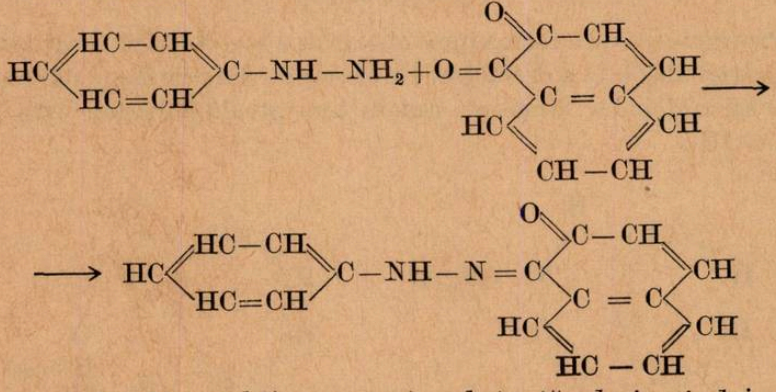
Teoria punţilor de hidrogen a contribuit la rezolvarea problemei constituţiei coloranţilor oxiazoici. Pentru o-oxiazobenzen este posibilă formarea unui inel chelatic cu punte de hidrogen O — H...N. Ca şi în alte cazuri se poate admite stabilirea unui echilibru între două forme : una azoică şi alta chinoidică :



Interesantă este obținerea pe două căi a benzenazo -beta naftolului :
— prin cuplarea anilinei diazotate cu beta-naftolul :

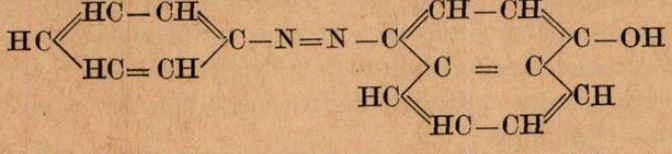


— prin acțiunea fenilhidrazinei asupra beta naftochinonei



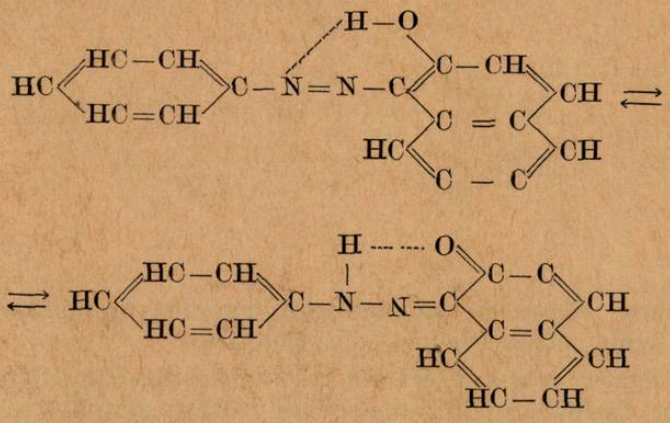
Pe ambele căi se obține aceeași substanță, deci cei doi produși formulați mai sus sînt identici, deși după modul lor de obținere ar trebui să aibă structuri cu totul deosebite.

Acest colorant are proprietăți cu totul deosebite de ale izomerului care conține gruparea OH în poziția para :



Derivatul oxidrilat în orto dă ușor complecși stabili cu acele metale care sînt cunoscute ca tipice pentru formarea de săruri complexe interne. Combinațiile complexe metalice sînt solubile în solvenți organici și solubile în apă ; prezintă de asemenea deosebiri mari ale spectrului de infraroșu față de derivatul oxidrilat în para. După spectrul în infraroșu trebuie să admitem existența unui echilibru între cele două forme rezultate mai sus la obținerea benzenazo — beta- naftolului.

Ulterior s-a emis ipoteza existenței unei valențe reziduale care produce o schimbare a hidrogenului de la oxigen la azot. Absența frecvențelor grupărilor OH și NH confirmă cele de mai sus în sensul formării unei legături de hidrogen care poate da naștere la două forme : una oxiazoică și alta chinoidică :

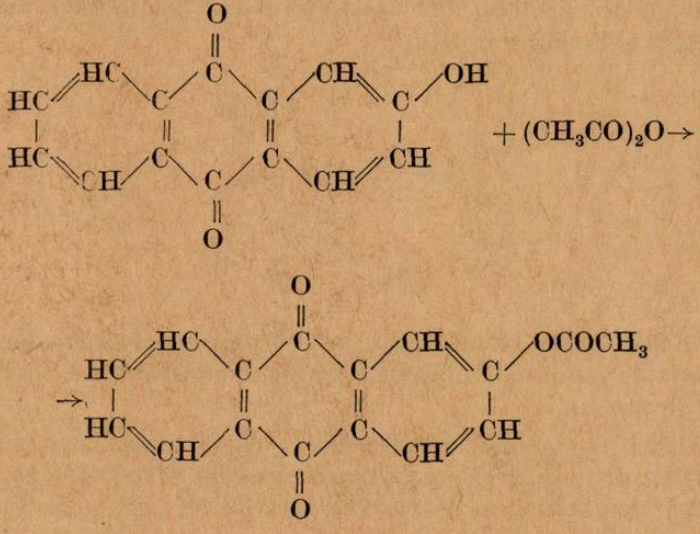


Astfel, se poate ușor interpreta, de ce pe cele două căi de preparare se obține aceeași substanță.

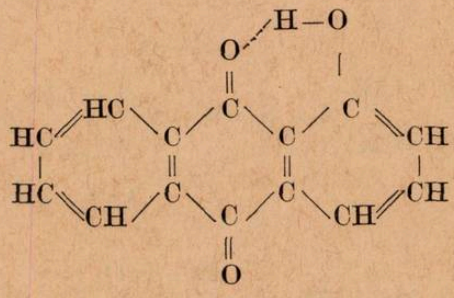
Consecințele chimice ale formării inelelor chelatice

Formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare modifică capacitatea de reacție a funcțiunilor respective.

Dacă gruparea OH participă la formarea unei legături de hidrogen intramoleculară, atunci se constată o micșorare importantă a reactivității ei. Fenolii substituiți în orto cu grupări capabile să formeze un inel chelatic, nu mai reacționează cu trifenilclormetanul pentru a forma eterul respectiv ; de asemenea se alchilează și se acetilează mai greu. Dacă se fierbe 2-oxiantrachinona cu anhidrida acetică timp de 10 minute, se obține derivatul acetilat cu randament practic cantitativ :



În aceleași condiții, reacția cu 1-oxiantrachinona nu se produce complet nici după 6 ore :

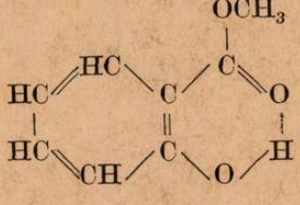


Formarea legăturilor de hidrogen îngreunează metilarea formelor enolice ale combinațiilor beta — dicarbonilice.

Participarea grupării OH din coloranții antrachinonici la formarea unor legături de hidrogen intramoleculare mărește stabilitatea coloranților respectivi.

Reactivitatea altor funcțiuni este însă mărită prin formarea de inele chelatice. Astfel, s-a constatat că viteza de oximare a grupării carbonil în aldehidele aromatice chelatizate este cu mult mai mare decît pentru aldehidele izomere, care nu pot forma un astfel de inel. Această constatare este în concordanță cu ipoteza unei excitări a carbonilului la aldehidele și cetonele chelatizate.

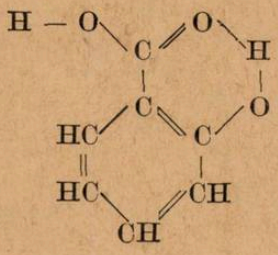
O altă influență a formării inelului chelatic se poate manifesta asupra constantelor de disociere. Se știe că fenolii pot absorbi cantități echimoleculare de amoniac uscat pentru a forma săruri de amoniu. Dacă în poziția orto față de OH se găsește o grupare CH_3, care nu poate forma inel chelatic, proprietățile acide ale fenolului nu sînt influențate. Dacă însă în poziția orto se găsesc grupări capabile să formeze inel chelatic cu gruparea OH, cum ar fi gruparea carboxil, fenolul nu mai absoarbe amoniac. De exemplu, esterul metilic al acidului salicilic :



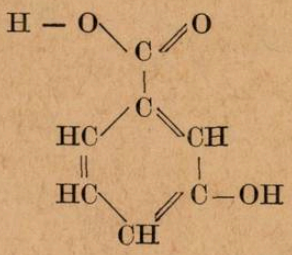
este practic insensibil la amoniac, pe cînd izomerii săi, esterii acidului meta-oxibenzoic și ai acidului para-oxibenzoic absorb respectiv 0,77 și 0,95 moli de amoniac.

În schimb, constanta de disociere a carboxilului este mult mărită dacă în poziția orto se găsește o grupare capabilă să formeze un inel chelatic, cum ar fi de exemplu o grupare OH. Între cei trei izomeri ai acidului

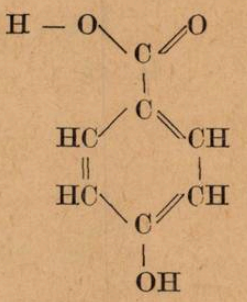
oxibenzoic se constată mari deosebiri între constantele de disociere, în special cînd se trece de la izomerul orto la izomerii meta şi para :



$K = 104 \cdot 10^{-5}$

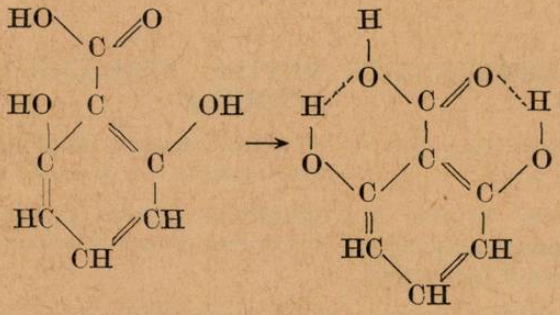


$K = 8{,}3 \cdot 10^{-5}$



$K = 2{,}9 \cdot 10^{-5}$

Interesant este cazul acidului 2,6-dioxibenzoic a cărui constantă de disociere este foarte mare — $5 \cdot 10^{-2}$ — mai mare decît a unor acizi minerali. Această creştere mare a constantei de disociere poate fi interpretată ca fiind datorită formării unui inel chelatic dublu, care labilizează mult hidrogenul disociabil :



Teoria punţilor de hidrogen a permis explicarea unor mecanisme de reacţie.

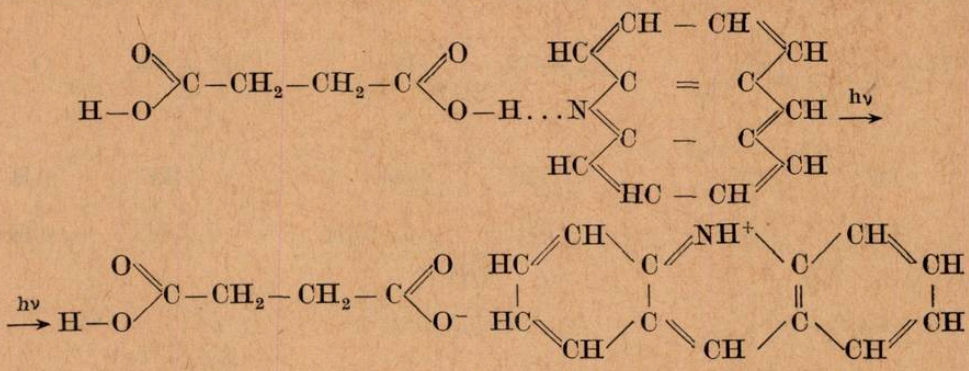
Astfel, studiindu-se legătura de hidrogen O — D...N dintre alcoolul metilic deuterat $-CH_3OD-$ şi unele amine, s-a constatat că în cazul formării unei legături de hidrogen, deplasarea frecvenţei vibraţiilor OD este cu atît mai pronunţată cu cît este mai puternică bazicitatea aminei, adică cu cît este mai deplasat echilibrul spre dreapta în ecuaţia :

$$H_2O + B \rightleftarrows HB^+ + OH^-$$

unde B este amina respectivă. Pe baza acestor date s-a emis ipoteza că formarea legăturii de hidrogen precede ionizarea.

Un alt exemplu în acest sens, îl constituie combinarea acidului succinic cu acridina. Amestecînd soluţiile acestor substanţe, ele formează complecşi cu punţi de hidrogen, deci se produce o migrare parţială a unui proton spre molecula bazei. Prin iradiere cu lungime de undă apropiată se

poate realiza în acest sistem migrarea totală a unui proton de la molecula acidului succinic spre molecula bazei, adică are loc fenomenul de ionizare.



Din cele prezentate pînă în momentul de faţă se poate observa că teoria punţilor de hidrogen inter şi intramoleculare este în măsură să explice o mulţime de fenomene care au loc în chimia organică şi să stabilească o legătură în fenomenele care par cu totul disparate la prima vedere.

Cu ajutorul acestei teorii se poate pătrunde mai adînc în structura moleculelor organice şi se pot înţelege modificările care pot interveni ca urmare a influenţelor reciproce ale atomilor.

FORMULE MNEMOTEHNICE PENTRU STABILIREA NUMĂRULUI ATOMIC Z

Asist. *DĂNIŞOR C. NICOLAE*, studenţii *ROŞEANU VLADIMIR* şi *NAIMAN MARIAN* * Bucureşti

Se dau trei formule mnemotehnice pentru precizarea numărului atomic *Z* şi totodată se vorbeşte de o nouă zonare a sistemului periodic ca o consecinţă a celor trei relaţii.

Este prea bine cunoscut faptul că sistemul periodic este un instrument de lucru pentru orice chimist, deoarece proprietăţile chimice şi multe dintre proprietăţile fizice ale elementelor se deduc operativ urmărindu-se poziţia elementului studiat în sistem.

Pînă în prezent s-au făcut peste 130 de propuneri de sisteme periodice ale elementelor, fiecare scoţînd în evidenţă cîte un anumit fapt.

Indiferent însă de structura organizatorică a acestor tabele, toate au la bază legea periodicităţii descoperită de Mendeleev şi confirmată de studiile ulterioare ale chimiei şi fizicii.

Unul din parametrii importanţi este numărul de ordine al elementului. Acesta se ia din tabel sau după numărul de electroni al atomului elementului respectiv . Aceasta implică un calcul şi suficiente cunoştinţe despre structura electronică a atomilor.

Pornind de la faptul că sistemul periodic este cunoscut de la bun început de cei care se iniţiază în tainele chimiei, considerăm că cele trei relaţii stabilite de noi cu ajutorul cărora se stabileşte numărul de ordine al oricărui element, vor putea fi uşor reţinute şi uşor de lucrat cu ele.

* Facultatea de Chimie

Pentru aceasta trebuie să se ştie în mod expres grupa şi perioada elementului respectiv şi că în cele şapte perioade există 2, *8,8*, *18,18*, *32,32* elemente (ca o primă mnemotehnie doi ne arată că avem grupuri de cîte două numere de 8, 18, şi 32. Acest fapt l-am evidenţiat şi prin modul de scriere al lor).

G / P	Ia	IIa	IIIb		IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	IbXIb	IIb (XIIb)	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	(1 H)																	1 H	2 He
2	3 *i*	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y		40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 103															

Pentru a se verifica şi reţine mai bine relaţiile respective reproducem forma cea mai adecvată de sistem, forma desfăşurată.

Pentru primele trei grupe I_a, II_a, III_b numerele de ordine se pot stabili cu ajutorul relaţiei :

$$Z_{I_a, II_a, III_b} = \underset{t_1}{g} + \underset{t_2}{2} + \underset{t_3}{8} + \underset{t_4}{8} + \underset{t_5}{18} + \underset{e}{18} + \underset{t_7}{32} + \underset{t_8}{32} \qquad (I)$$

unde g reprezintă numărul de grupă al elementului respectiv. Din această relaţie se opreşte un număr de termeni egal cu numărul perioadei din care face parte elementul respectiv. De exemplu ştiind că Sr este în grupa a II-a şi perioada 5-a, facem $g = 2$ şi luăm cinci termeni din relaţie. Astfel avem $Z_{Sr} = 2 + 2 + 8 + 8 + 18 = 38$. Ştiind că La este grupa III_b şi perioada 6-a, rezultă $Z_{La} = 3 + 2 + 8 + 8 + 18 + 18 = 57$. Deci lantanidele cu lantanul inclusiv au numerele de ordine $57 \xrightarrow{+14} 71$.

Pentru grupele $IV_b - X_b$ numerele de ordine se pot stabili cu ajutorul relaţiei :

$$Z_{IV_b - X_b} = \underset{t_1}{g} + \underset{t_2}{2} + \underset{t_3}{8} + \underset{t_4}{8} + \underline{\underline{|18|}} + \underset{t_5}{18} + \underset{t_6}{32} + \underset{t_7}{32} \qquad (II)$$

Această relaţie este uşor de ţinut minte deoarece se elimină un termen (18) din relaţia de mai sus. Numărul de ordine se calculează în aceeaşi manieră. Ştiind că Rh se găseşte în grupa IX_b, perioada 5-a, rezultă $g = 9$. Din formulă se reţin cinci termeni. Deci : $Z_{Rh} = 9 + 2 + 8 + 8 + 18 = 45$.

Știind că Pt este în grupa X_b și perioada 6-a rezultă $Z_{Pt} = 10 + 2 + 8 + 8 + 18 + 32 = 78$.

De aici reiese necesitatea ca fosta grupă a opta cu cele trei triade să se desființeze și în locul ei să apară trei grupe, grupa $VIII_b$, IX_b și X_b.

Pentru ultimele grupe ale sistemului I_b, II_b, III_a—$VIII_a$ numerele de ordine se pot stabili cu ajutorul relației :

$$Z_{I_b, II_b, III_a - VIII_a} = \underset{t_1}{g} + \underset{t_2}{2} + \underset{t_3}{8} + \underset{t_3}{\boxed{8}} + \underset{t_4}{18} + \underset{t_5}{18} + \underset{t_6}{32} + \underset{t_7}{32} \qquad \text{(III)}$$

Dacă a doua relație se reține cu ajutorul primei relații prin eliminarea lui 18, această a treia relație se reține tot cu ajutorul primei relații prin eliminarea lui 8.

Știind că Au este în grupa I_b și perioada 6-a rezultă $Z_{Au} = 1 + 2 + 8 + 18 + 18 + 32 = 79$.

Știind că Sb este în grupa V_a și perioada 5-a rezultă $Z_{Sb} = 5 + 2 + 8 + 18 + 18 = 51$.

Știind că Rn este în grupa $VIII_a$ și perioada 6-a rezultă $Z_{Rn} = 8 + 2 + 8 + 18 + 18 + 32 = 86$.

Se observă că există încă un criteriu în plus de a se face o altă zonare a sistemului periodic. Dacă limita dintre zona metalică și nemetalică este estompată de prezența unor elemente de trecere, aici zonarea se face net în trei părți în măsura în care vrem să calculăm numerele de ordine cu ajutorul acestor trei relații mnemotehnice. Și aici intervin stări relative. De exemplu, dacă grupele I și II secundare se consideră ca fiind grupele XI și XII secundare (cele zece grupe tranziționale se numără începînd cu cifra trei, rezultă că ultima grupă tranzițională are numărul XII), atunci numărul de ordine al elementelor din această grupă se calculează cu ajutorul relației II (relație în exclusivitate pentru elementele tranziționale). Astfel, zona din mijloc se mărește spre dreapta cu două grupe, dar și în acest caz noile grupe sînt net separate.

De asemenea dacă gazele inerte sînt considerate ca fiind în grupa zero, numerele lor de ordine se calculează cu ajutorul relației I, unde se ia, se înțelege, $g = 0$.

Știindu-se numărul de ordine, respectiv numărul de electroni, se poate stabili mult mai ușor structura electronică totală a atomilor elementelor respective.

PE TEME DE METODICĂ

ELEMENTE DE MODERNIZARE A LECȚIILOR DE CHIMIE ADRESATE ELEVILOR CLASEI a VIII-a*

Prof. emerit *CORNELIA GHEORGHIU*. București

Chimia organică, fiind studiată într-un număr redus de ore, devine pentru elevii clasei a VIII-a puțin accesibilă și în consecință interesul acestora pentru chimie scade simțitor.

*) Întregul articol se referă la „Exercițiile de muncă independentă" publicate în **Revista de fizică și chimie seria B** nr. **2/1974**.

În scopul argumentării afirmației de mai sus îmi permit să dau în continuare cîteva exemple.

Cine ar putea susține că elevul reține logic formula stearinei, care în manual este introdusă la tema „Grăsimi", dacă el nu știe ce este o reacție de esterificare?

Or se știe cît de simplu se ajunge la această „formulă uriașă" (cum o numesc elevii) cînd se folosește ecuația reacției de esterificare a glicerinei cu acidul stearic.

Sau, ce profesor de chimie nu a observat că predînd tema „Proteinele" strict după manual, elevii nu-l urmăresc cu plăcere și interes?

Consider deci că profesorului îi revine în această perioadă o sarcină dificilă, dar de mare răspundere și anume aceea de a găsi metodele și procedeele prin care să clarifice toate noțiunile cuprinse în manual, sub o formă plăcută și utilă elevilor (nedepășind însă numărul de ore prevăzut de programa școlară).

Lecțiile de chimie în general și cele de chimie organică predate elevilor din clasele VIII, în special, trebuie să fie astfel conduse de profesor încît elevul să învețe să ajungă singur la adevăruri științifice și astfel să-și însușească fără eforturi mari noțiunile prevăzute de programă. Acest imperativ al situației actuale este impus defaptul că multe fenomene și noțiuni deosebit de importante, trebuie cunoscute de elevi, dar explicarea acestora prezintă adesea un grad mare de dificultate.

De aceea fără a avea pretenția că exercițiile de muncă independentă publicate lunar în **Revista de fizică și chimie**, seria **B**, pentru elevii clasei a VIII-a, constituie cea mai bună cale de a ușura studiul chimiei și a mări accesibilitatea acestuia, mi-am permis să sugerez colegilor cîteva soluții de realizare a unor lecții active, antrenante și eficiente.

Astfel, la lecția „Proteinele" dacă profesorul va ști să împletească armonios informațiile furnizate elevilor, cu munca independentă cu manualul și cu partea experimentală, va reuși să capteze atenția întregului colectiv și va asigura însușirea noilor cunoștințe încă din clasă.

Tema mai sus menționată constituie un subiect deosebit de pretențios întrucît, deși elevii nu cunosc aminoacizii, ei trebuie să capete cîteva noțiuni generale despre proteine. De aceea consider util ca la începutul orei profesorul să prezinte pe scurt o serie de informații cu privire la rolul și importanța lor biologică, fapt care va trezi interesul elevilor pentru studiul acestor substanțe. Se va trece apoi cu ajutorul elevilor la enumerarea cîtorva proteine din care nu trebuie să lipsească cele din lapte, ouă, oase, etc.

Întrucît, în general proteinele cunoscute de elevi sînt insuficiente, profesorul poate obișnui elevii să citească un scurt paragraf din manual (vezi exercițiul I. 1) și apoi, să verifice în ce măsură au reținut ceea ce au citit prin rezolvarea integrală a exercițiului.

Cunoștințele căpătate în studiul științelor biologice (ex. I, 2) și însușirile proteinelor stabilite pe baza observațiilor făcute în clasă (ex. I. 3) pot constitui metode utilizate de profesor în scopul stabilirii modului de obținere și proprietățile fizice ale proteinelor.

Proprietățile chimice ale proteinelor vor fi descoperite de elevi în urma unor lucrări practice „cu caracter de cercetare" (vezi ex. I. 4). Folosind fișa nr. 1 elevii vor putea lucra independent iar completarea rubricilor libere din fișă îi va conduce pe aceștia la concluzia că albumina se coagulează în prezența tuturor reactivilor de la mese.

Rolul profesorului în acest interval de timp este de a controla și corecta modul și condițiile în care lucrează fiecare elev, de a ajuta pe cei ce merg într-un ritm prea lent și de a răsplăti prin note bune, pe cei care stabilesc concluzii corecte.

Exercițiile I. 5; I. 6; I. 7 vin apoi să verifice dacă școlarii știu să aplice în practică ceea ce au lucrat în laborator, sau au executat și respectat mecanic indicațiile de fișă.

În programă și în manual nu sînt prevăzute relațiile de recunoaștere a proteinelor. Ținînd însă seamă de faptul că unele clase au un nivel mai ridicat și că în multe școli funcționează cercuri de chimie, s-au inclus în fișa nr. 2 ex. I. 8 relațiile: xantoproteică și a biuretului, ele fiind ușor reținute după culoare. Pentru consolidarea acestor reacții se poate da imediat elevilor tema exercițiului I. 9 prin care li se cere să recunoască, din trei eprubete cu un conținut necunoscut de ei (apă, soluție NaOH și zeamă de carne) în care se află o soluție proteică.

Se înțelege ușor că o lecție în care profesorul a purtat un dialog permanent cu clasa, iar elevii au executat 5—7 experiențe interesante și spectaculoase, va corespunde unei ore plăcute atractivă și utilă pentru întreaga clasă.

Proteinele sînt urmate în programă de temele: „Fermentații. Îngrășăminte agricole naturale. Conservarea alimentelor", care de obicei se predau toate într-o oră.

Pentru a putea cuprinde în 50 de minute noțiunile corespunzătoare temelor mai sus menționate, profesorul trebuie să se bazeze în mare măsură pe cunoștințele generale ale elevilor și pe cele explicate în lecțiile anterioare de chimie.

Prima parte a lecției va constitui, pentru profesor, un bun prilej de verificare a modului în care elevii au înțeles și pătruns procesele de fermentație alcoolică și acetică (ex. II A. 1 și II A. 2). Numai școlarii care cunosc bine rolul enzimelor (ex. II A. 3) și știu să folosească informațiile furnizate de profesor, vor putea aplica cunoștințele generale despre fermentație, cazurilor particulare de fermentație lactică și putridă.

În aceste condiții, se înțelege că prin metoda învățării prin descoperire exercițiile II A. 4 și II A. 5 vor fi soluționate corect.

De fapt exercițiul II A. 5 este o sinteză a primei părți din lecție care dă posibilitatea profesorului să constate cîți elevi și-au însușit conștient aceste noțiuni, după numărul celor care în clasă au completat corect rubricile tabelului nr. 1.

În partea a II-a a lecției, tratîndu-se despre „Îngrășămintele agricole naturale" este indicat ca profesorul să discute cu clasa cîteva probleme generale cunoscute de elevi din cl. VII (vezi ex. II B. 1, II B. 2, II B.3).

Introducerea unor secvențe de film (sau acolo unde nu este posibil a unor imagini de diafilm) asigură în același timp concentrarea mai pronunțată a atenției elevilor asupra subiectului discutat, cît și reținerea mai durabilă a acestuia. Una din temele ce poate fi ușor rezolvată de elevi pe baza urmăririi unor imagini statice sau dinamice este: circuitul azotului în natură.

Proiecțiile trebuie să constituie un moment de problematizare a lecției. De aceea se vor enunța mai întîi problemele ce le vor avea elevii de urmărit (vezi ex. II B. 4) și apoi se vor face proiecțiile.

Răspunsurile date la exercițiul II.B.4 trebuiesc bine fructificate întrucît ele asigură ulterior și rezolvarea corectă a exercițiului II B.5.

Pentru soluționarea exercițiilor II B. 6 ; II B. 7 ; II B. 8 și II B. 9 profesorul poate da elevilor cîteva minute timp de gîndire, și apoi poate purta o discuție cu întreaga clasă.

Astfel se va asigura elevilor cunoașterea producției anuale de îngrășăminte chimice și dezvoltarea industriei îngrășămintelor chimice la noi în țară în ultima perioadă de timp.

În partea finală a lecției se va trece la procedeele și metodele de conservare ale alimentelor, care de altfel sînt bine cunoscute de elevi. Totuși aceștia au nevoie de unele precizări și sistematizări ale cunoștințelor din acest domeniu.

Pentru a nu oferi însă acest material gata formulat, este necesar ca profesorul să pretindă elevilor să ajungă prin propriile lor eforturi la determinarea metodelor de conservare și a exemplelor de alimente care se conservă, prin fiecare metodă cunoscută. În acest scop se propune exercițiul II C. 1, care cuprinde un tabel cu unele informații pe baza cărora elevii pot completa corect spațiile libere.

În încheiere, citind întregul conținut al tabelului nr. 2 completat, elevii își vor da seama că părțile principale ale temei : „Conservarea alimentelor" sînt sintetizate în acest material.

În încheierea orei se va urmări din nou realizarea educației patriotice a elevilor prin rezolvarea exercițiului II C. 2.

Ultima lecție din chimia organică o constituie „Masele plastice".

Pe cît de importante sînt aceste substanțe, întrucît le întîlnim în viața de toate zilele, la orice pas, pe atît de dificile sînt de explicat la clasă. Elevii nu au încă noțiunile necesare pentru a înțelege și reține logic procesul de policondensare sau deosebirile dintre polimerizare și policondensare și nici nu cunosc compușii organici cu care se pot exemplifica cele două procese. Totuși, aceste noțiuni trebuiesc introduse cu tact și grijă pentru a nu supraîncărca elevii.

De aceea consider că este bine ca profesorul de chimie care predă la clasa a VIII-a să selecționeze din diafilmul tehnicolor „Mase plastice" acele imagini care dau posibilitatea elevilor să răspundă la întrebările din exercițiul III 1. Apoi prin discuții cu clasa se vor stabili corect soluțiile întrebărilor a, b, c, ... g. Din viața de toate zilele, din lecturile științifice, din emisiunile de la radio și televizor, din activitatea tehnico-productivă efectuată de elevi, aceștia pot răspunde în partea a doua a orei la exercițiile III 2 și III 3.

Studiul chimiei organice trebuie să se încheie cu o oră de recapitulare.

În această lecție cred că profesorul nu trebuie să-și propună să verifice toate proprietățile substanțelor organice studiate ci doar să treacă în revistă cele mai importante produse chimice utilizate în industrie sau întîlnite în practică. Această lecție de recapitulare poate avea structuri diferite, dar scopul trebuie să urmărească în special consolidarea cunoștințelor și legarea lor de practică, de viață. Astfel, se poate porni, pentru unele substanțe organice studiate (metanul, petrolul, cauciucul, mase plastice) de la cîteva proiecții statice sau dinamice scurte.

Imaginile proiectate trebuie însă astfel alese, încît ele să poată deveni o bază de discuție, din care să rezulte clar utilizările bazate pe proprietățile acestor substanțe și importanța lor pentru economia noastră

Pentru alte substanțe cum ar fi alcoolul etilic, acidul acetic și zaharuri se pot recapitula cunoștințele prin rezolvarea unor exerciții de tipul celor de mai jos.

Să se determine ce substanţe corespund literelor A, x, y, z şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare transformărilor cuprinse în schema de mai jos :

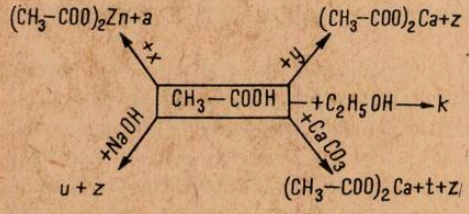
$$A \xrightarrow[(1)]{\text{fermentare}} C_2H_5OH \xrightarrow[(2)]{+O_2} x + z$$

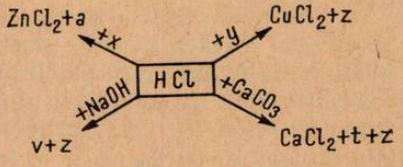
$$\xrightarrow[(3)]{+O_2} y + z$$

Pentru a învăţa elevii să lucreze ordonat este bine ca dedesubtul exerciţiului profesorul să indice următorul tabel

Substanţa	Formula	Denumirea
A		
x		
y		
z		

La acidul acetic se poate realiza o frumoasă paralelă între acizii organici şi anorganici, concomitent cu consolidarea cunoştinţelor studiate în acest an şcolar, prin rezolvarea exerciţiului de tipul : Comparaţi proprietăţile CH_3-COOH şi HCl rezolvînd cele două scheme alăturate :





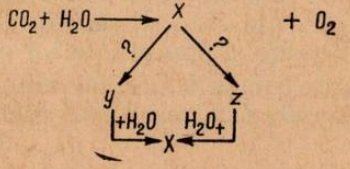
a) Determinaţi ce substanţe chimice corespund literelor x, y, z, u, v, t şi k.

b) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice cuprinse în cele două scheme.

c) Subliniaţi cu creionul roşu produşii comuni rezultaţi din reacţiile ambilor acizi.

d) Ce reacţie caracteristică acizilor organici rezultă din schema de mai sus? Unde îşi găseşte aplicaţie această reacţie?

La zaharuri recapitularea se poate de asemenea realiza prin exerciţii. De exemplu exerciţiul indicat mai jos dă posibilitate profesorului pe de o parte să realizeze o strînsă legătură între biologie şi chimie, iar pe de altă parte să arate reacţiile dintre mono, di şi polizaharide



Știind că y este un dizaharid, iar z un polizaharid, determinați ce formule moleculare corespund literelor x, y, z și care sînt procesele care conduc la formarea acestor substanțe. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

În cazul cînd elevii pot rezolva asemenea exerciții, profesorul poate să se declare mulțumit întrucît odată cu instruirea elevilor, a reușit să formeze acestora o gîndire logică, fluidă și flexibilă.

În programa școlară studiul chimiei organice se continuă cu „Noțiuni despre structura atomilor și sistemul periodic al elementelor". Această materie va fi parcursă în 3 ore.

Deoarece, elevii au învățat în clasa a VII-a noțiunea de atom, iar la începutul clasei a VIII-a (la recapitulare) profesorul a mai adîncit cunoștințele acestora, consider că nu este dificil ca această temă să pornească de la elemente cunoscute, iar pe cele necunoscute să le descopere elevii din figurile 1, 2 și 3 de la exercițiile 2, 3 și 5 și din tabelele 3 și 4 de la exercițiile 8 și 10.

În felul acesta elevul este învățat să interpreteze un desen, să citească o legendă, să afle și să deducă lucruri noi privind cu atenție diferite figuri și tabele.

Chiar pentru clasele în care toți elevii și-au procurat **Revistele de fizică și chimie** nr. **2/1974**, seria **B**, este bine ca profesorul să-și pregătească de acasă, în culori, pe cartonașe de 20/20 cm, desenele și tabelele menționate mai sus.

Proiectarea cu epidiascopul, la momentul potrivit, a acestor desene colorate, va asigura înțelegerea și reținerea durabilă a structurii atomului.

Toată lecția poate avea la bază metoda învățării prin descoperire dirijată. De altfel după acest principiu sînt elaborate exercițiile A. 1 — A. 20.

Pentru elevii care au o gîndire mai lentă, profesorul poate propune și alte exerciții mai ușoare. În schimb, pentru elevii care cunosc deja structura atomului din lecturile lor științifice, profesorul poate introduce noi exerciții mai dificile.

Posibilitățile profesorilor de a se putea coborî la nivelul elevilor de clasa a VIII-a și de a lucra diferențiat, cu aceste două categorii de elevi, va asigura atingerea scopului propus într-o măsură mai mare sau mai mică. Structura atomului pentru a fi bine cunoscută de elevi va fi studiată în două ore consecutive.

La sfîrșitul acestui studiu se poate da ca temă pentru acasă confecționarea a 18 cartonașe, de 10/5 cm fiecare, care vor fi destinate reprezentării primelor 18 elemente ($Z = 1 \ldots Z = 18$). Pe fiecare cartonaș se vor înscrie : numărul atomic ; simbolul elementului, structura învelișului electronic.

Prin diferite jocuri în care se folosesc aceste 18 cartonașe se poate ajunge, și deci învăța, structura sistemului periodic. Unul, și cel mai simplu joc, este propus în exercițiile B. 2 ; B. 3 ; B. 4 și B. 5.

Profesorul poate propune însă și alte reguli ale jocului. Exercițiul B. 6 dezvoltă în mare măsură spiritul de observație al elevilor. Este însă demn de remarcat faptul că dacă elevii n-au fost obișnuiți să observe în amănunțime diferite fenomene și să interpreteze corect un tabel, ei nu vor putea răspunde la exercițiile B. 6. În acest caz profesorul, cu mult tact și răbdare, va trebui să le arate elevilor cum trebuie să lucreze ca să ajungă la soluții corecte.

Partea finală a lecției are ponderea cea mai mare, întrucît în această oră elevii învață importanța științifică și didactică a sistemului periodic.

Prin exercițiul B. 7a, profesorul are posibilitatea să constate cîți elevi din clasa sa, pot să stabilească singuri importanța numărului atomic în determinarea structurii atomului și a poziției elementului respectiv.

Dacă structura atomului a fost bine aprofundată și logic însușită de elevi, atunci peste 50 % dintre aceștia vor răspunde rapid și corect la această întrebare. Pentru ceilalți elevi, care stabilesc mai greu corelația dintre structură și proprietăți, profesorul va porni de la cîteva exemple concrete pe care le va analiza cu clasa. În încheiere va pretinde apoi și acestor elevi să generalizeze cazurile discutate anterior.

Exercițiul B. 7b, este ceva mai dificil întrucît elevii la această dată nu au studiat decît cîteva elemente : hidrogenul, oxigenul, sulful și carbonul. Ținînd cont că doar proprietățile carbonului au fost mai recent învățate, în cl. a VIII-a, iar celelalte în clasa a VII-a este posibil ca mulți elevi să nu determine singuri decît valența și caracterul chimic (metal sau nemetal) al unui element în funcție de poziția acestuia în sistem. Celelalte proprietăți (caracterul electrochimic, valența maximă față de oxigen, formula oxidului superior, etc.) de cele mai multe ori sînt deduse de elevi numai în urma unor discuții canalizate astfel de profesor încît în final concluziile să fie enunțate tot de copii.

Grija deosebită a profesorului va consta tocmai în faptul de a demonstra elevilor, prin cît mai multe exemple, dependența proprietăților de structura atomului și de a sublinia ideea că *structura atomului a determinat poziția elementului în sistemul periodic și nu invers.*

Consolidînd bine cunoștințele referitoare la structura atomilor, a ionilor și dependența proprietăților de aceste structuri, elevii vor avea asigurată baza teoretică necesară studiului metalelor, care va începe în capitolul următor.

DIFRACȚIA ELECTRONILOR – METODĂ DE CERCETARE A STRUCTURII METALELOR

Cercet. șt. *NICOLAE FARBAȘ*, Timișoara *)

1. Natura ondulatorie a electronului

Încercînd să stabilească bazele unei teorii unificate a materiei și radiației, de Broglie (1) emite în 1924 ipoteza că dualitatea corpuscul-undă este o proprietate generală a obiectelor microscopice și că materia prezintă, ca și lumina un dublu aspect, ondulatoriu și corpuscular. Prin teoria sa de Broglie stabilea că între proprietățile ondulatorii și cele corpusculare ale particulelor în mișcare există următoarele relații :

$$E = h\nu \qquad (1.1)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (1.2)$$

* Centrul de sudură și încercări la oboseală, Timișoara

unde E şi p sînt respectiv energia şi impulsul particulei, iar λ şi ν lungimea de undă şi frecvenţa undei ataşate ; h este constanta lui Planck. Se observă că lungimea de undă depinde de viteză şi variază invers proporţional cu aceasta.

Verificarea experimentală a acestei îndrăzneţe ipoteze a avut loc în 1927 cînd Davison şi Germer au descoperit difracţia electronilor pe un cristal de nichel.

Lungimea de undă a electronilor funcţie de tensiunea de accelerare se poate calcula utilizînd relaţiile lui de Broglie. Pentru tensiuni relativ mici, unde mărimea vitezei nu impune corecţia relativistă, expresia lungimii de undă a electronului este :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\,e\,m\,U}} \tag{1.3}$$

Cu corecţia relativistă lungimea de undă devine :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\,e\,m\,U}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2\,mc^2}}} \tag{1.4}$$

Înlocuind constantele universale se obţin relaţii de calcul foarte simple :

$$\lambda\,(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150}{U(V)}} \tag{1.5}$$

$$\lambda\,(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150}{U(V)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 9{,}788 \cdot 10^{-7} U\,(V)}} \tag{1.6}$$

Pentru tensiuni de accelerare de 100 — 200 V (electroni lenţi) se obţin lungimi de undă în jur de 1 Å asemănătoare radiaţiei caracteristice Röentgen utilizate de obicei. Difracţia electronilor lenţi a stat la baza primelor lucrări din acest domeniu. Necesitatea investigaţiei unor pelicule cu grosimi de cîteva mii de Å, impenetrabile la electroni lenţi, a contribuit la dezvoltarea opticii electronice, în special în legătură cu avîntul pe care l-a cunoscut în ultimele decenii microscopia electronică. Tensiunile de accelerare uzuale aplicate în microscoapele electronice, care pot fi utilizate şi ca difractografe electronice, sînt cuprinse între 50 şi 200 kV, lungimea de undă corespunzătoare variind între 0,053 şi 0,025 Å. Micimea acestor lungimi de undă are importantă consecinţă în ceea ce priveşte aspectul şi interpretarea electronogramelor.

2. Difracţia electronilor pe reţeaua cristalină

Interacţiunea fasciculului electronic cu substanţa cristalină dă naştere, din cauza caracterului ondulatoriu al acestuia, la fenomenul de difracţie. Unda electronică plană incidentă descrisă de funcţia de undă :

$$\psi_0 = \mathrm{A} \exp\,(2\,\pi\,i\,\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \tag{2.1}$$

întîlneşte în calea sa cristalul caracterizat prin aşezarea periodică a atomilor constituenţi. Reţeaua cristalină este descrisă de vectorul

$$\vec{r} = \mathrm{h}\,\vec{a} + \mathrm{k}\,\vec{b} + \mathrm{l}\,\vec{c} \tag{2.2}$$

în care $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ reprezintă vectorii de bază ai rețelei cristaline iar h, k, l sînt numere întregi. Din punctul de vedere al efectelor de difracție cristalul este caracterizat prin potențialul electiric $V(\vec{r})$ cu care interacționează electronii care străbat preparatul. Dacă

$$\vec{g} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \tag{2.3}$$

reprezintă vectorul rețelei reciproce atunci $V(\vec{r})$ poate fi dezvoltat într-o serie Fourier tridimensională :

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}}, \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \tag{2.4}$$

Funcția de undă care descrie electronii transmiși și cei difuzați se obține rezolvînd ecuația lui Schrödinger :

$$H\psi = (eE)\psi \tag{2.5}$$

în care H este operatorul hamiltonian

$$H = \frac{p^2}{2m} - eV \tag{2.6}$$

iar p impulsul, m masa, e sarcina și eE energia electronului.

Înlocuind (2.6) în (2.5) avem :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 me}{h^2}(E + V)\psi = 0 \tag{2.7}$$

Ecuația (2.7) se rezolvă în aproximația cinematică ; aceasta constă în neglijarea interacțiunii dintre fasciculul primar și cele reflectate pe diverse plane cristaline, ea fiind valabilă atît timp cît numărul electronilor difuzați este mic în comparație cu cel al electronilor transmiși.

Soluția ecuației (2.7) pentru unda difractată este (2) :

$$\psi = \psi_g \exp(2\pi i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \tag{2.8}$$

în care ψ_g este amplitudinea și k_g vectorul de undă al undei difuzate. Condiția de producere a difracției este

$$\vec{k}_g = \vec{k}_0 + \vec{g} \tag{2.9}$$

care reprezintă formularea vectorială a legii lui Bragg.

Semnificația relației (2.9) poate fi cel mai bine exprimată apelînd la construcția sferei de reflecție a lui Ewald. Se trasează o sferă de rază k_0 cu centrul în C. În punctul O, plasat pe sferă, se consideră originea spațiului reciproc. Vectorul $\vec{OS} = \vec{g}$ este vectorul rețelei reciproce, definind setul de plane reflectătoare. Vectorul de undă $\vec{k}_g$ al fasciculului difractat este $\vec{CS}$. Condiția (2.9) indică faptul că difracția nu se va produce decît pentru acele puncte S care se situează pe sferă sau foarte aproape de aceasta.

O particularitate a sferei de reflecție în cazul electronilor o constituie valoarea mică a lui g în comparație cu raza k_0. De aceea este posibilă înlocuirea sferei prin planul său tangent în O. Deci se poate spune că

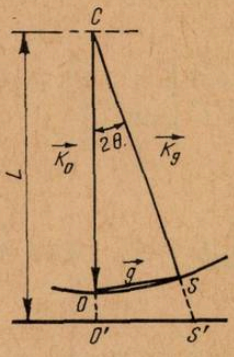


Fig. 1

imaginea de difracție este dată de intersecția planului sferei de reflecție cu rețeaua reciprocă.

O altă consecință a valorii mari a lui k_0 este faptul că unghiul de difracție 2θ este foarte mic fiind de ordinul de mărime a 10^{-2} radiani. Se poate scrie (fig. 1) că :

$$2\,\theta \approx \frac{g}{k_0} = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \tag{2.10}$$

Aceasta este tocmai legea lui Bragg pentru θ mic :

$$2\,d_{hke}\,\theta = \lambda \tag{2.11}$$

Dacă se interceptează fasciculul transmis și cel difractat pe o placă fotografică așezată normal față de fasciculul incident se obține imaginea de difracție (electronograma). Centrul acestei imagini este intersecția O' a fasciculului incident cu planul O'S' al plăcii fotografice (fig. 1) care este înconjurat de un șir de puncte S'. Se observă din fig. 1 că distanțele O'S' la care se situează aceste puncte de difracție față de centrul imaginii este dată de proporționalitatea laturilor :

$$\vec{O'S'} = \frac{L}{K_0}\vec{g} \tag{2.12}$$

L fiind distanța dintre preparatul cristalin și placa fotografică. Relația scalară este :

$$O'S'_i = (\lambda L) g_i. \tag{2.13}$$

Dacă nu se schimbă tensiunea de accelerare și geometria camerei de difracție produsul (λL) este o constantă a aparatului. Se poate spune că imaginea de difracție constînd din punctul O' și punctele S'_i corespunzătoare fasciculelor difractate reprezintă o secțiune îngustă în rețeaua reciprocă la scara λ L.

Distribuția reciprocă a punctelor în imaginea de difracție permite indexarea acestora și stabilirea parametrilor rețelei atomice.

O analiză structurală completă cu aflarea distribuției atomilor în cadrul celulei elementare precum și a grupului de simetrie necesită cunoașterea intensității fasciculelor difractate. Intensitatea fasciculului în direcția θ, datorat difuziei pe un domeniu alcătuit din mai mulți atomi este dată de relația :

$$I = \frac{e^4 m}{4h^4} \cdot \frac{I_0}{r^2} \left[\frac{\lambda}{\sin \frac{\theta}{2}} \right]^4 |F|^2 = I_e |F|^2 \qquad (2.14)$$

în care

$$F = \sum_{i=1}^{n} f_i \exp \left[-2\pi i (\vec{g} \cdot \vec{r}_i) \right] \qquad (2.15)$$

este factorul de structură.

Pentru scopuri practice se utilizează expresia :

$$F = \sum_{i=1}^{n} f_i \cos 2\pi \left(hx_i + ky_i + lz_i \right) - \sum_{i=1}^{n} f \sin 2\pi \left(h x_i + k y_i + l z_i \right) \qquad (2.16)$$

mărimile x_i, y_i, z_i reprezentînd coordonatele atomilor din celula elementară iar f factorii de difuzie ai atomilor rețelei. Cu ajutorul factorului de structură se pot calcula extincțiile care apar la rețele cu celulă elementară compusă. Trebuie subliniat că factorul de structură se reduce la factorul de difuzie atomică f pentru rețeaua simplă care evident va da toate ordinele de reflecție posibile. Odată cu complicarea celulei elementare dispar o serie de puncte în electronogramă dar în schimb crește intensitatea celor rămase.

3. Obținerea imaginilor de difracție

Difractograful electronic — aparatul care servește la observarea și fotografierea imaginilor de difracție — este alcătuit dintr-un catod incandescent K (fig. 2) care emite electroni ce se accelerează între anod și catod. Înalta tensiune aplicată acestor electrozi trebuie să fie foarte bine stabilizată pentru a asigura constanța lui λ. Prin anodul perforat A trec electronii accelerați care apoi sînt focalizați cu ajutorul unei lentile electromagnetice LF pe ecranul fluorescent E care poate fi înlocuit și cu o placă fotografică. În calea fascichlului se interpune proba cristalină avînd grosimea astfel aleasă încît să poată fi străbătută de electroni.

Pentru ca electronii să se poată deplasa pe distanța dintre catod și ecran fără a suferi împrăștieri nedorite este necesar ca în camera de difracție să existe un vid de cel puțin 10^{-5} torr.

Deși există aparate special construite în acest scop, în practica de laborator pentru obținerea electronogramelor se utilizează tot mai mult microscoapele electronice care pot fi adaptate în acest scop. Înalta tensiune extrem de stabilă, lentilele electrostatice sau electromagnetice de bună calitate cu aberații reduse, posibilitatea de observare directă și înregistrarea fotografică a imaginii, vidul înalt precum și alte cerințe impuse microscoapelor electronice fac din acestea, în general difractografe electronice de mare finețe. În plus, posibilitatea examinării în paralel a imaginii preparatului cristalin la grosismente mari — atît în cîmp întunecat cît și

în cîmp luminat — oferă cercetătorului prilejul unui studiu complex, imposibil de efectuat cu altă aparatură.

Microscoapele electronice prin transmisie permit aşezarea probelor destinate studiului prin difracţie electronică în general, în trei poziţii (fig. 3):

1. imediat în faţa lentilei obiectiv O,
2. între lentila obiectiv O şi lentila proiectiv P,

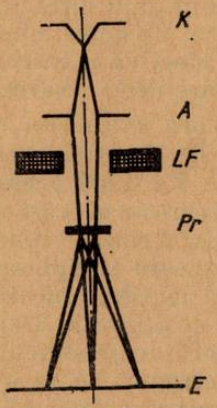


Fig. 2

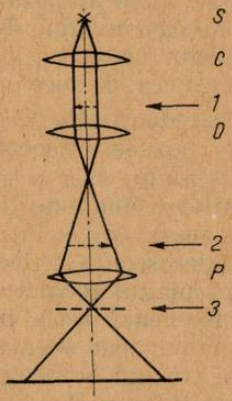


Fig. 3

3. între lentila proiectiv P şi ecranul E.

Acestor aşezări ale preparatului le corespund moduri diferite de formare ale imaginii de difracţie a căror analiză permite stabilirea particularităţilor precum şi a cazurilor în care se preferă una sau alta dintre situaţiile amintite.

a) Preparatul se află în poziţia normală a obiectului. Lentila obiectiv

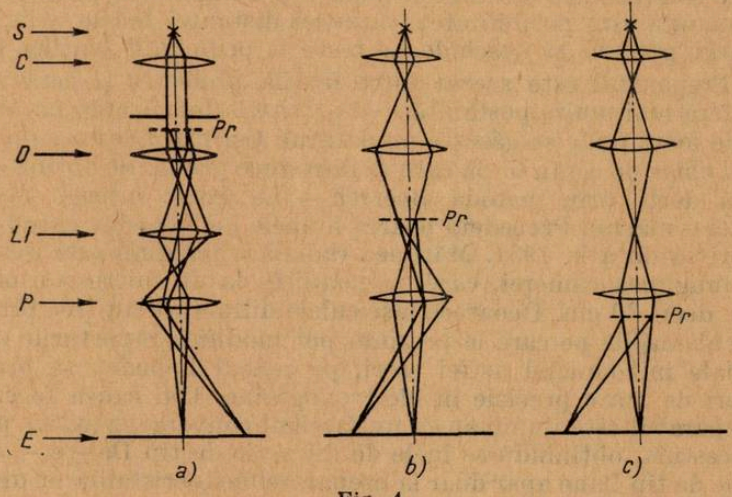


Fig. 4

şi proiectiv sînt puse în funcţiune, imaginea de difracţie a preparatului formîndu-se aproximativ în planul focal imagine al lentilei obiectiv. Prin intermediul lentilei proiectiv această imagine este proiectată, mult mărită,

pe ecran. Acest mod de formare al imaginii de difracție este cunoscut sub numele Boersch — Le Poole în cinstea celor care l-au aplicat pentru prima dată. De obicei microscoapele electronice sînt echipate și cu a treia lentilă — lentila intermediară — plasată, cum îi spune și numele, între obiectiv și proiectiv (fig. 4 a). Prezența lentilelor care măresc imaginea de difracție, adică distanțele relative dintre spoturi, are ca rezultat mărirea lungimii camerei de difracție ; se vorbește de o „lungime efectivă a camerei" care este distanța dintre preparat și ecranul unui difractograf fără lentile care ar produce aceeași imagine de difracție. La unele microscoape electronice, grație lentilelor utilizate, lungimea efectivă a camerei poate ajunge chiar la 10 m, adică cca. de zece ori mai mare decît cea reală.

Această metodă foarte răspîndită are avantajul trecerii rapide și fără modificarea poziției obiectului de la electronogramă la imaginea electronică a cristalului care a generat-o. Pe lîngă aceasta este posibilă obținerea imaginilor acelor zone din cristal care au aceeași orientare a planelor reticulare. În acest scop se introduce diafragma de contrast cu care sînt înzestrate toate microscoapele electronice și care este plasată, din construcția aparatului, în planul focal imagine al lentilei obiectiv, deci chiar în planul în care se formează inițial imaginea de difracție. Deplasînd diafrgma de contrast astfel încît prin aceasta să treacă doar fasciculul difractat luat în considerație și trecînd la imaginea electronică se va obține o imagine în cîmp întunecat în care vor apărea luminoase doar părțile din cristal orientate favorabil. Pe această cale este posibilă, prin repetarea operației și pentru alte spoturi de difracție, ridicarea unei „hărți" indicînd regiunile echiorientate din cristal.

b) Preparatul se găsește între obiectiv și proiectiv. Această așezare a obiectului se aplică rar în microscoapele electronice. Rolul lentilei condensor C și al lentilei obiectiv se reduce la formarea unei imagini mult micșorate a sursei la nivelul obiectului iar lentila proiectiv servește la mărirea imaginii de difracție (fig. 4 b). În unele situații se mai introduce și lentila intermediară care completează efectul lentilelor C și O. Condiția pentru aplicarea acestei metode este posibilitatea variației distanței focale a lentilelor în limite largi precum și deschiderea mare a orificiului lentilei proiectiv.

c) Preparatul este așezat între lentila proiectiv și ecran. Această poziție oferă mai multe posibilități cu privire la focalizarea fasciculului în funcție de locul unde se găsește preparatul. Cel mai adesea se focalizează fasciculul chiar pe ecran după care se introduce proba. Se obține o imagine mai mică decît prin metoda Boersch — Le Poole întrucît aceasta nu suferă nici o mărire. Procedeul poartă numele lui Lebedev care l-a aplicat pentru prima dată în 1931. Mărimea radială a imaginii este determinată doar de lungimea camerei, care nu poate fi, la un microscop electronic, mai mare decît 30 cm. Deoarece fasciculele difractate nu trec prin lentile, care prin aberațiile pe care le prezintă pot modifica raporturile dimensionale radiale introducînd astfel erori, procedeul Lebedev se pretează la măsurători de mare precizie în electronograme. Din cauza focalizării pe ecran preparatul este iluminat cu un fascicul convergent extins pe o zonă mare a acestuia, obținîndu-se inele de difracție de tip Debye — Scherrer. Diafragme de tip Laue apar doar la preparate monocristaline cu dimensiuni laterale mari.

Focalizarea fasciculului poate fi efectuată, în altă variantă, pe preparat, fasciculele difractate avînd forma unor conuri. De aceea intersecția acestora cu ecranul dă naștere unor pete care poartă în ele imaginea

în cîmp întunecat a părților din cristal orientate favorabil. Din cauza divergenței mici a fasciculului examinarea acestor pete este posibilă doar după o prealabilă mărire.

Un element important în aprecierea unei electronograme o constituie rezoluția. În esență rezoluția indică în ce măsură putem decela ca fiind deosebite două distanțe reticulare apropiate. La obținerea unei rezoluții bune concură mulți factorii în principal constanța produsului λ L, mărimea vidului și calitatea plăcilor fotografice.

4. Tipurile de imagini de difracție și interpretarea acestora

Aspectul imaginilor de difracție este strîns legat de starea cristalină a preparatului. De asemenea, după cum s-a văzut, locul de așezare al probelor în aparat aduce o serie de elemente de particularitate.

În cele ce urmează se va face o prezentare a tipurilor mai importante de electronograme indicîndu-se natura informațiilor ce se pot obține din acestea.

a) *Diagrame de tip Laue.* Diagramele cu puncte, numite și diagrame Laue, apar la trecerea electronilor prin monocristale de grosime mică sau medie (pînă la cîteva sute de Å), prin straturi subțiri monocristaline și la reflecția pe suprafețe monocristaline. Poziția punctelor este definită de legea lui Bragg, prin măsurători putîndu-se stabili vectorii rețelei reciproce. Diagramele Laue, caracterizate prin prezența simultană a diferitelor ordine de difracție ale sistemelor de plane aparținînd zonei a cărei axă este paralelă cu fasciculul incident pot servi la stabilirea cu precizie a orientării avute de cristal în momentul înregistrării. Determinările de orientare nu sînt interesante în sine ci doar legate de relațiile de orientare existente între diferite cristale, în special cînd este vorba de transformări în fază solidă (de exemplu transformarea martensitică).

b) *Diagrame de tip Debye — Scherrer.* Diagramele de difracție inelare, numite Debye — Scherrer, apar la trecerea electronilor prin preparate policristaline constînd dintr-un număr foarte mare de cristalite cu orientare neordonată față de fascicul. Intensitatea de-a lungul inelelor prezintă o distribuție uniformă iar în direcție radială maxime ascuțite, forma și lățimea picurilor fiind funcție de structura fină, mărimea și forma agregatului cristalin, precum și de defectele de rețea și tensiunile elastice interne.

Diagramele Debye — Scherrer obținute prin difracția electronilor cuprind toate interferențele posibile la specia cristalină respectivă, datorită orientării micilor cristale după toate direcțiile. De aceea figurile de difracție inelare sînt un excelent mijloc pentru identificarea naturii cristalului studiat. Din păcate însă datorită unghiurilor de difracție foarte mici inelele sînt apropiate făcînd deosebit de dificilă interpretarea electronogramelor obținute în condițiile prezenței a două sau mai multe specii cristaline în preparat.

c) *Diagramele texturilor.* Texturile constituie un caz intermediar între monocristale avînd o orientare precisă față de fasciculul electronic și policristale constînd din cristalite distribuite statistic după toate direcțiile. Texturile pot fi monoaxe sau biaxe. Primele se caracterizează prin existența unei axe de zonă comună tuturor cristalelor, orientările în azimut fiind distribuite statistic. Figurile de difracție provenind de la asemenea preparate constau din inele Debye — Scherrer cu înnegrire uniformă pe placa fotografică, dar care diferă de diagramele inelare ale pulberilor policristaline prin aceea că modificarea unghiului de incidență a fasciculu-

lui electronic se reflectă în modificări corespunzătoare ale imaginii de difracţie. În plus se constată absenţa unor ordine de reflecţie permise, fapt datorat existenţei axei de zonă comună.

Adevăratele texturi sînt însă cele avînd două axe de zonă a căror orientare este nedeterminată în limitele unui anumit unghi solid. Imaginile de difracţie ale texturilor biaxe constau din arce de cerc aşezate în locul inelelor Debye-Scherrer. La modificarea unghiului format de fasciculul electronic cu axele texturii, lungimea arcelor şi intensitatea acestora scade atingînd un minim în momentul cînd fasciculul cade normal pe axa texturii. Acest fapt poate servi la stabilirea direcţiei axelor texturii faţă de anumite direcţii fixe, de pildă normala peliculei sau direcţia depunerii în vid.

Diagramele de difracţie ale texturilor permit determinarea structurii fine a obiectului, orientarea cristalelor şi uneori constatarea prezenţei defectelor de reţea.

5. Aplicaţii ale difracţiei electronilor la studiul structurii metalelor

Difracţia electronilor şi-a găsit în decursul timpului multiple aplicaţii devenind un mijloc eficace în studiul metalelor, mineralelor, produselor chimice, materiei vii etc. În general studiile de difracţie electronică ocupă un loc secundar în cercetări furnizînd însă date preţioase pentru tragerea unor concluzii legate de procedee sau materiale noi.

În industria oţelului difracţia electronilor se aplică în primul rînd la studiul constituenţilor structurali extinsă şi în profunzimea metalului prin aplicarea tehnicii subţierii electrolitice. Pe de altă parte metoda se aplică la urmărirea proceselor de precipitare, studiul îmbinărilor sudate şi a ciclurilor termice optime, examinarea formării fazelor minoritare în condiţiile îmbătrînirii la temperaturi înalte, stabilirea cauzelor ruperii unor piese în serviciu etc.

În metalurgia neferoaselor difracţia electronilor permite cercetarea proceselor de difuzie, ordonare şi precipitare funcţie de temperatură, apelînd la tehnica înregistrărilor cinematice.

Prin deformarea metalelor la rece sau cald în domeniul plastic se obţin proprietăţi deosebite. Acestea sînt strîns legate de structura materialului deformat, de distribuţia şi densitatea dislocaţiilor, de proprietăţile de difuzie şi precipitare care pot fi accelerate prin fărîmiţarea constituenţilor etc. Cercetarea acestor fenomene necesită introducerea microscopiei şi difracţiei electronice.

Un cîmp foarte larg de aplicaţie îl constituie examinarea fenomenelor ce apar şi se localizează la suprafaţa metalelor. Astfel s-a găsit, de pildă, că la polisarea mecanică cu abrazivi a suprafeţelor metalice are loc o fărîmiţare şi rotire a grăunţilor cristalini iar la unele metale se produce o oxidare superficială (tribo-oxidare).

Examinarea modificărilor structurale ce apar cu ocazia coroziunii este de asemenea accesibilă metodei difracţiei electronice. Cea mai importantă formă de manifestare a coroziunii este oxidarea care poate apărea în aer şi apă precum şi în medii acide şi bazice. Coroziunea se desfăşoară în două etape : 1. formarea germenilor şi 2. creşterea acestora. Fiind o metodă foarte sensibilă difracţia electronică poate sesiza apariţia celor mai mici germeni de oxid, în special recurgînd la înregistrări cinematice. Faza de

creştere a germenilor este strînsă de cea de formare a acestora fiind foarte dificilă separarea. În esenţă ea constă în difuzia ionilor de metal spre suprafaţă şi a ionilor de oxigen spre interior.

În concluzie se apreciază că difracţia electronilor este o metodă de cercetare care şi-a găsit un cîmp larg de aplicaţie, existînd domenii în care, coroborată prin examinările de microscopie electronică, reprezintă unica metodă de studiu posibilă.

BIBLIOGRAFIE

(1). *L. de Broglie* — Thèse, 1924, Paris.
(2). *R. Geverès* — Electron diffraction image formation in the electron microscop, volumul „The interaction of radiation with solids", North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, p. 471 — 533.
(3) *E. Bauer* — Elektronenbeugung, Verlag Moderne Industrie, München 2, 1958

ECUAŢIA LUI MEŞCERSKI — TIOLCOVSKI ŞI APLICAŢII

Prof. *GRAMA GAVRIL*, Bacău

1. Deducerea ecuaţiei lui Meşcerski — Tiolcovski.

Considerăm un corp de revoluţie care primeşte o propulsie prin eliminarea unor particule fine, pe care le numim mase elementare. Dacă dimensiunile corpului sînt mici şi putem neglija mişcarea de rotaţie în raport cu cea de translaţie spunem că avem, în acest caz, un punct de masă variabilă. Putem considera astfel că sînt puncte de masă variabilă : un aerostat ce se ridică prin aruncarea unor greutăţi din nacelă, racheta care se mişcă datorită eliminării gazelor ce rezultă prin arderea combustibilului, lanţul care cade sub acţiunea greutăţii proprii, desfăşurîndu-se de pe un ghem în repaus, etc., atunci cînd mişcarea lor este raportată la pămînt.

Pentru deducerea ecuaţiei de mişcare a punctului material de masă variabilă vom folosi teorema impulsurilor

$$\frac{\mathrm{d}\vec{H}}{\mathrm{d}t} = \vec{R}$$

Integrînd în raport cu timpul într-un interval finit avem :

$$\Delta\vec{H} = \int_t^{t+\Delta t} \vec{R}\,\mathrm{d}t$$

$\vec{R}$ fiind vectorul rezultant al tuturor forţelor exterioare care acţionează asupra corpului. Presupunînd că intervalul de timp Δt este suficient de mic, pentru ca în acest interval vectorul $\vec{R}$ să fie practic constant, ecuaţia precedentă devine :

$$\Delta\vec{H} = \vec{R}\,\Delta t \qquad (1,1)$$

Impulsul la momentul t este :

$$\vec{H} = m\vec{v} + \vec{v} \cdot \Sigma m' \tag{1,2}$$

unde m este masa punctului de masă variabilă la momentul $t + \Delta t$, $\vec{v}$ este viteza sa la momentul t şi m' este masa unei particule fine. În intervalul de timp Δt, datorită eliminării masei $\Sigma m'$, viteza punctului de masă variabilă creşte, astfel că la momentul $t + \Delta t$ aceasta are valoarea $\vec{v} + \Delta\vec{v}$.

Considerînd viteza absolută constantă şi egală cu $\vec{v}'$ pentru fiecare masă elementară m', putem scrie impulsul la momentul $t + \Delta t$ sub forma

$$\vec{H} + \Delta\vec{H} = m(\vec{v} + \Delta\vec{v}) + \vec{v}' \cdot \Sigma m' \tag{1,3}$$

calculînd din (1,2) şi (1,3) pe $\Delta\vec{H}$ şi înlocuind în (1,1) avem :

$$m\,\Delta\vec{v} + \Sigma m' \cdot (\vec{v}' - \vec{v}) = \vec{R}\,\Delta t \tag{1,4}$$

sau încă, însemnînd cu $\vec{u}$ viteza relativă cu care sînt eliminate masele elementare faţă de rachetă, $\vec{u} = \vec{v}' - \vec{v}$ vom putea scrie

$$m\,\Delta\vec{v} = \vec{R}\,\Delta t - \Sigma m' \cdot \vec{u}$$

Dacă notăm cu Δm diferenţa dintre masa punctului material considerat la momentul $t + \Delta t$ şi masa sa la momentul t, obţinem $\Delta m = m - (m - \Sigma m') = -\Sigma m'$.

Înlocuind în relaţia de mai sus şi împărţind cu Δt avem

$$m\frac{\Delta\vec{v}}{\Delta t} = \vec{R} + \frac{\Delta m}{\Delta t}\vec{u}$$

Trecînd la limită cînd Δt tinde spre zero, se obţine în final :

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{R} + \frac{dm}{dt}\vec{u} \tag{1,5}$$

Relaţia (1,5) reprezintă ecuaţia de mişcare a punctului de masă variabilă stabilită de către Meşcerski şi aplicată în practică pentru prima dată la studiul rachetelor, de către Tiolcovski. Această relaţie ne arată că punctul de masă variabilă are aceeaşi ecuaţie de mişcare de translaţie ca şi punctul de masă constantă m la orice moment t, asupra căruia ar acţiona, pe lîngă forţa $\vec{R}$, încă o forţă egală cu $\frac{dm}{dt}\vec{u}$ dirijată în sens opus vitezei $\vec{u}$ deoarece dm este negativ. Această din urmă forţă este forţa de propulsie produsă prin eliminarea maselor elementare m'.

Trebuie să mai observăm că în ecuaţia de mişcare (1,5) masa fiind o mărime variabilă, variaţia ei este dată de legea de eliminare a maselor elementare, lege care este de obicei cunoscută.

2. Aplicații

a) *Mișcarea verticală a rachetei în vid în prezența cîmpului gravitațional terestru.*

Fixînd sensul pozitiv al axei Z în sensul de mișcare al rachetei ecuația de mișcare (1,5) va lua forma scalară :

$$m\frac{dv}{dt} = -mq - u\frac{dm}{dt} \qquad (1,2\ a)$$

Prin integrarea acestei ecuații vom obține :

$$v = -gt - u\ln m + C$$

Constanta C se determină folosind condițiile inițiale : la $t = 0$, $v = v_0$ și $m = m_0$, obținîndu-se astfel $c = v_0 + u\ln m_0$. Înlocuind pe C în ecuația vitezei obținem în final :

$$v = v_0 + u\ln\frac{m_0}{m} - gt \qquad (2,2\ a)$$

Această expresie o transformăm în continuare pentru a obține legea de variație a masei :

$$\ln\frac{m_0}{m} = \frac{v - v_0 + gt}{u}$$

sau trecînd la logaritmi zecimali :

$$\log\frac{m_0}{m} = \frac{v - v_0 + gt}{2,3\ u}.$$

deci

$$m_0 = m \cdot 10^{\frac{v - v_0 + gt}{2,3\ u}} \qquad (3,2\ a)$$

Considerînd că racheta se mișcă uniform accelerat fără viteză inițială cu o accelerație ce nu depășește valoarea 4 g, fiindcă nu poate fi suportată de cosmonauți, se poate calcula cu ajutorul relației $v = a\ t$, timpul necesar atingerii primei viteze cosmice de 8000 m/s ; se găsește pentru acesta valoarea $t \approx 200$ s.

Cum cele mai mari viteze relative u, posibile actualmente (ele sînt limitate de temperatura din camera de ardere), sînt de ordinul a 3000 m/s rezultă

$$m_0 \approx m \cdot 10^{\frac{8000 + 2000 - 0}{2,3 \cdot 3000}} = m \cdot 10^{1,46}$$

în condițiile constantei accelerației gravitaționale. Aceasta înseamnă că masa rachetei care pleacă din repaus ar trebui să aibă la lansare o valoare m_0 mai mare decît de zece ori masa finală a acesteia după ce și-a epuizat rezervele de combustibil. Adică masa încărcăturii utile a motoarelor, de combustibil etc. să fie mai puțin decît 10 % din masa rachetei, lucru practic imposibil. Această dificultate se elimină dacă folosim trenuri de rachete, în care rachete mici decolează de pe rachete mari, după ce acestea din urmă și-au consumat combustibilul. În felul acesta putem realiza,

cel puţin în principiu, viteze oricît de mari. De exemplu, dacă $m_0/m = 10$ (uşor realizabil), atunci conform relaţiei (3,2 a) avem

$$10^{0,5}m = m \cdot 10^{\frac{v - v_0 + gt_1}{2,3 \cdot 3000}} \qquad (4,2\text{ a})$$

t_1 fiind timpul cît funcţionează o treaptă.

Putem calcula în continuare creşterea de viteză pe care o realizează o singură treaptă astfel:

$$gt_1 + v - v_0 = 0,5 \cdot 2,3 \cdot 3000 = 3450 \text{ m/s}$$

cînd racheta are trei trepte $t_1 \approx \frac{200}{3}$ şi $v - v_0 \approx 2784$ m/s iar $v_{\text{final}} = \approx 3 \times 2784 = 8352$ m/s

Rezultatul acestor calcule aproximative, ne arată că folosind rachete cu trei trepte se poate atinge prima viteză cosmică, chiar în condiţiile interacţiunilor gravitaţionale inevitabile la decolare.

b. *Problema Cayley.* Această problemă constă în studiul mişcării unui lanţ omogen, greu, care se desfăşoară dintr-un ghem în stare de repaus, mişcîndu-se pe verticală sub acţiunea greutăţii proprii. În cazul acesta lanţului, care se mişcă sub acţiunea greutăţii, i se ataşează mereu particule care sînt în repaus. Fiind vorba de mişcarea unui corp de masă variabilă, putem folosi ecuaţia lui Meşcerski în care rezultanta forţelor exterioare R este greutatea porţiunii de lanţ desfăşurat, iar viteza relativă a particulelor ce se ataşează, conform celor de mai sus, este chiar viteza lanţului cu semn schimbat (se neglijează eventuala mişcare de rotaţie a ghemului).

Cu aceste consideraţii ecuaţia de mişcare (1,5) pentru problema noastră devine:

$$m\frac{dv}{dt} = mg - v\frac{dm}{dt} \qquad (1,2\text{ b})$$

Notînd cu x lungimea porţiunii desfăşurate a lanţului la momentul t avem $m = \frac{\gamma}{g}\, x$ (γ — este greutatea specifică) şi în final:

$$x\frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = gx \qquad (2,2\text{ b})$$

Relaţia (2,2 b) se mai poate scrie şi sub forma:

$$\frac{d}{dt}\left(x\frac{dx}{dt}\right) = gx, \qquad (3,2\text{ b})$$

dar:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dx}{dx}$$

şi deci:

$$\frac{d}{dt} = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d}{dx} \qquad (4,2\text{ b})$$

Ținînd seama de (4,2 b), ecuația (3,2 b) devine :

$$x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)=gx^2 \qquad (5{,}2\text{ b})$$

ecuația ce se poate integra imediat, obținînd :

$$\frac{1}{2}\left(x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2=g\frac{x^3}{3}+C \qquad (6{,}2\text{ b})$$

Constanta de integrare este zero, dacă presupunem că lanțul începe să se desfășoare din starea de repaus : la $t=0$, $x=0$, $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t=0$.
Deducem

$$x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\sqrt{\frac{2gx^3}{3}}$$

sau (pentru $x\neq 0$) :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{x}}=\sqrt{\frac{2g}{3}}\,\mathrm{d}t$$

ceea ce dă :

$$\sqrt{x}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2g}{3}}\,t$$

sau, în final :

$$x=\frac{g}{6}t^2 \qquad (7{,}2\text{ b})$$

DESPRE CONTRIBUȚIA CLASELOR SPECIALE DE FIZICĂ ȘI A CERCURILOR DE ELEVI LA CONSTRUIREA UNOR APARATE ȘI DISPOZITIVE CU UTILITATE DIDACTICĂ ȘI PRODUCTIVĂ

Prof. *DUMITRU MANDA*, Giurgiu*

A. Revoluția în știință și tehnică se caracterizează, pe de o parte prin realizări științifice și tehnice de mare valoare, deschizînd noi domenii de cercetare ale micro- și macrocosmului și pe de altă parte prin introducerea rapidă a acestora în producția bunurilor materiale, în viața economică, schimbînd radical condițiile producției sociale.

De aceea, în etapa actuală a dezvoltării istorice, puterea unui stat, a unui sistem social — economic se caracterizează nu numai prin bogăția solului și subsolului, prin sursele și metodele de exploatare a acestora, prin numărul și densitatea populației, prin gradul dezvoltării sale economice, ci și prin gradul de dezvoltare a științei și tehnicii.

Nu este o exagerare afirmația că societatea care va dispune de cel mai bun sistem științific, de învățămînt și — în general — cultural, va ocupa în viitor în lume o poziție asemănătoare celei ocupate pe vremuri de statul cu cele mai mari bogății naturale și mai tîrziu de statul cu cel mai mare potențial industrial.

* Liceul Ion Maiorescu

În acest sens trebuiesc înțelese sarcinile din ce în ce mai complexe pe care statul nostru socialist, le pune în fața științei și tehnicii și implicit în fața școlii românești.

În Raportul la Conferința Națională a P.C.R. din iulie 1972, tov. N. Ceaușescu spunea printre altele : ...„Una din carențele principale ale învățămîntului, îndeosebi cel de cultură generală, este că nu asigură tinerilor pregătirea corespunzătoare pentru a se integra rapid în producție. De aceea este necesar să se organizeze astfel procesul de învățămînt încît la terminarea fiecărei etape — școala de 10 ani, liceul — tînărul să capete asemenea cunoștințe care să-i dea posibilitatea ca, în cazul cînd nu-și continuă studiile în învățămîntul superior, să se poată integra într-o activitate practică, utilă societății."

Se desprind două concluzii importante : 1. necesitatea legării și mai strînse a învățămîntului de cuceririle științei și tehnicii contemporane ; 2. necesitatea legării mai puternice a învățămîntului de producția materială, utilă societății.

B. Preocupați de multă vreme de dotarea și modernizarea laboratorului, respectiv de creșterea eficienței lecțiilor de fizică, de aducerea lor „la zi", am ajuns la un moment dat, în situația de a construi sau monta cu scop didactic, inițial, aparate și instalații care cereau un nivel de pregătire științifică și tehnică (mai) ridicat, și erau mai aproape de aparatele cu care se lucrează în producție.

Dintre realizările (noastre) mai însemnate, pe această linie, enumerăm : 2 osciloscoape catodice, o instalație de radiații X, grup convertizor de curent continuu — 4 KW, cu tensiune reglabilă, 10—200 V., 2 voltmetre electronice, 1 comutator eletronic, o superheterodină pe panouri, șină cu pernă de aer, montarea unei instalații radar, generator de microunde cu clistron, contor Geiger — Müler, ș.a. Fotografiile anexate prezintă cîteva din „succesele" noastre.

În construirea sau montarea aparatelor, enumerate au lucrat efectiv (cu creion, hîrtie, șurubelniță, letcon sau patent) alături de profesorii de fizică și laborant, elevii anilor II, special și III, special, transformînd nu odată orele de lucru în atelier, sau cerc în ore de lucru, în laboratorul de fizică.

Dacă, inițial am urmărit utilitatea didactică a aparatelor construite, după vizitele făcute la Șantierul Naval Giurgiu, la Întreprinderea de Navigație Fluvială, Atelierele de reparat radio și televizoare, ș.a. ne-am dat seama că avem posibilitatea de a ne instrui și pregăti elevii în întreținerea și exploatarea aparatelor și instalațiilor din laborator în condițiile din producție, adică am putea să-i facem să-și însușească niște deprinderi cu caracter tehnic și de cercetare care să le permită o integrare, mai rapidă în activitatea productivă. Ceea ce încercăm să realizăm.

C. Importanța utilizării osciloscopului catodic în laboratoarele uzinale sau de cercetare este cunoscută. Ce știu să facă elevii, care au construit și folosit osciloscopul ?

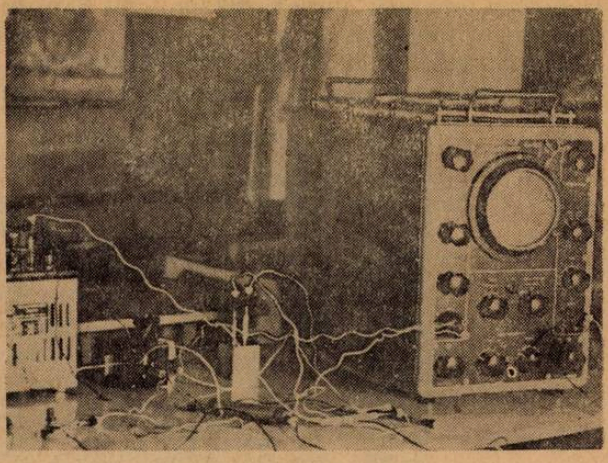
— să ridice o curbă de histerezis ; să analizeze funcționarea unui etaj de amplificare și de detecție ; să măsoare puterea unui consumator în curent alternativ,

— să studieze compunerea a două oscilații perpendiculare ; să ridice caracteristica de grilă a unei triode, ș.a.

Ce vor face elevii care vor lucra cu instalații de radiații X. ?

— radioscopii și radiografii, utilizate în medicină ; defectoscopie nedestructivă — analiza defectelor diferitelor piese metalice, subțiri și a

Fig. 1 Osilograf catodic construcție industrială, aflat în dotarea laboratorului



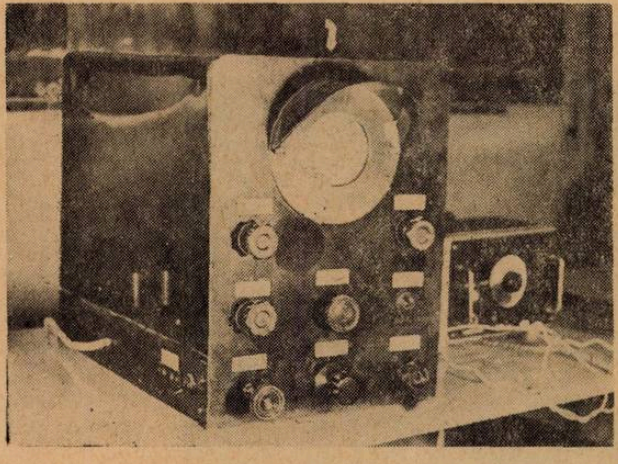


Fig. 2 Osciloscop catodic ,,prima generație'' în stare de funcțiune

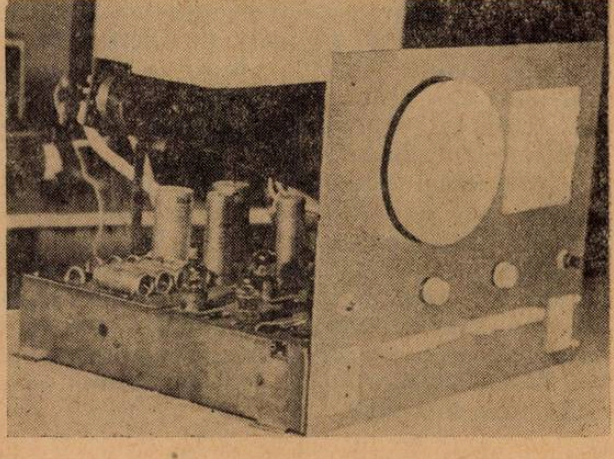


Fig. 3 Osciloscop catodic ,,a doua generație'' în construcție

sudurilor, operații curent efectuate în Șantierul Naval, analiza structurii cristalelor metalice prin Deby-egramă — lucrări de cercetare științifică ce pot fi realizate cu camera special construită în colaborare cu specialiștii de la facultatea de fizică București.

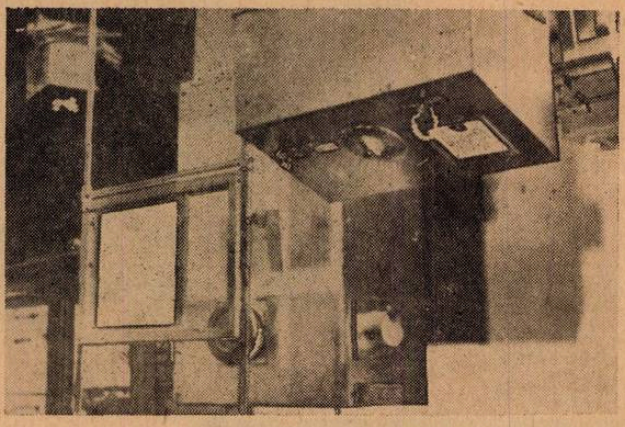


Fig. 4. Instalație de radiație X

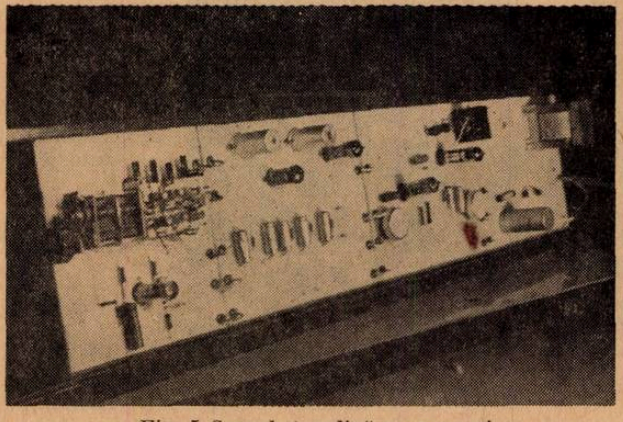


Fig. 5 Superheterodină pe panouri

Contorul Geiger-Müler este utilizat în laborator pentru măsurarea intensității radiațiilor γ emise de diferite surse (substanțe minerale, metale iradiate, fondul cosmic); absorbția acestor radiații ș.a. Lucrul cu acest instrument reprezintă o treaptă importantă pentru elevul care va lucra mai tîrziu ca tehnician, fizician, medic sau biolog cu radiațiile emise de substanțele radioactive.

Sigur, nu intenționăm să epuizăm toate aspectele activității noastre nici nu ar fi posibil într-o expunere așa de scurtă, ci am dori să subliniem prin intervenția noastră un punct de vedere care ar putea constitui obiectul unor analize, discuții și concluzii importante pentru învățarea fizicii și anume că avem posibilitatea (și trebuie să o transformăm în realitate) să legăm și mai strîns activitatea din orele de fizică, de laborator sau cerc de fizică, de activitatea tehnică sau științifică pe care elevii (noștri) o vor desfășura dincolo de școala generală sau liceu, de activitatea prac tică, utilă societății.

MIȘCAREA BROWNIANĂ

Chimist *FEDER MARCEL*, București, profesor *HEROIU ION* Lic. Rucăr

În secolul al XIX-lea începe să se dezvolte concepția atomistă, fiind folosită pentru explicarea unor fapte experimentale, la început de către chimiști și apoi de către fizicieni. Concepția atomistă este reflectată în teoria cinetică-moleculară a materiei.

Pornind de la existența atomilor și moleculelor, a mișcării lor necontenite, teoria cinetică — moleculară permite în multe cazuri un studiu cantitativ al comportării substanțelor, atingînd azi un grad avansat de perfecționare.

În 1850 A.K. Kronig și în 1857 R.J. Clausius, pe baza faptelor experimentale cunoscute pînă atunci, atribuie moleculelor de gaz mișcări rectilinii afară de momentele scurte cînd se ciocnesc elastic între ele sau cu pereții vasului. În acest caz, legea conservării impulsului arată că presiunea gazului p, este proporțională cu energia cinetică medie de translație a moleculelor și cu numărul lor pe unitatea de volum n, factorul de proporționalitate fiind $\frac{2}{3}$.

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\bar{v}^2}{2} \text{ sau } \quad p = \frac{n}{3} m\bar{v}^2 \tag{a}$$

unde : m = masa moleculei, $\bar{v}^2$ = viteza medie pătratică a moleculelor = $= \frac{\Sigma n_i v_i^2}{\Sigma n_i}$, n = numărul de molecule cu viteza v_i.

Dacă n este numărul de molecule dintr-un cm³ și N numărul lui Avogadro, rezultă :

$$nV = N.$$

Deci :

$$p = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V} \text{ sau } \quad pV = \frac{N}{3} m\bar{v}^2 \tag{b}$$

Ținînd seama de ecuația de stare a gazelor perfecte : $pV = RT$, se obține expresia energiei cinetice medii de translație a unei molecule :

$$\overline{E_{cin}} = \frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} \cdot T = \frac{3}{2} kT \tag{c}$$

unde :

$K = \frac{R}{N} = 1{,}380 . 10^{-16}$ erg/grad este constanta lui Boltzmann

Moleculele fiind considerate sfere perfecte sau puncte materiale, au numai trei grade de libertate, adică pentru a li se fixa poziția în spațiu sînt necesare trei coordonate. Deci fiecare grad de libertate de translație are un aport la energia cinetică medie a unei molecule egale cu :

$$e_{cin} = \frac{\overline{E_{cin}}}{3} = \frac{1}{2} kT \tag{d}$$

unde : e_{cin} = energia pe grad de libertate de translație. Aceasta este teorema echipartiției energiei formulată de J.C. MAXWELL. Teorema poate fi generalizată pentru orice fel de mișcare (de rotație a moleculelor sau de vibrație a atomilor ce alcătuiesc molecula).

Valoarea energiei cinetice medii de translație (c) se aplică de asemenea la lichide și cristale, dacă temperatura este destul de ridicată pentru ca teoria clasică să fie aplicabilă. Una din dovezile experimentale a exis-

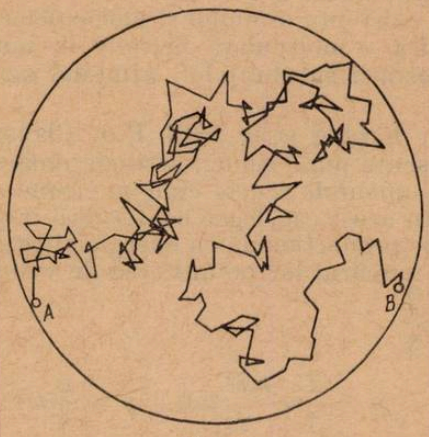


Fig. 1

tenței mișcării moleculare o constituie, alături de fenomenul de difuzie, mișcarea browniană.

Mișcarea browniană constă dintr-o mișcare dezordonată, neîncetată a particulelor cu dimensiuni mai mici decît cîțiva microni, din orice suspensie. (fig. 1)

O suspensie este un sistem coloidal care are faza dispersată în stare solidă iar mediul de dispersie este lichid [vezi **R.F.C.** seria **B** nr. **10/1968** pag. 366)].

Pentru prima dată această mișcare a fost observată în 1828 de către botanistul englez R. BROWN, care studia la microscop forma granulelor de polen suspendate în apă. Ceea ce a observat a fost mișcarea neîntreruptă a tuturor granulelor din suspensie. El a pus în evidență aceeași mișcare dezordonată și neîncetată atît la particulele substanțelor organice cît și anorganice. Intensitatea acestei mișcări este, după cum au arătat experiențele, în funcție de temperatura și vîscozitatea mediului în care se află suspensia. Cu cît este mai mare temperatura și cu cît este mai mică vîscozitatea, cu atît este mai rapidă mișcarea particulelor. Mișcarea este cu atît mai puternică cu cît sînt mai mici dimensiunile particulelor, natura substanței din care sînt formate particulele, proprietățile lor fizice și chimice nu joacă nici un rol.

Nu există nici o posibilitate de a efectua măsurători destul de precise ale traiectoriei particulelor care execută mișcarea browniană. Traiectoriile reale, care sînt determinate, cum se va arăta mai jos, de ciocnirile neîncetate ale particulelor cu moleculele mediului în care se mișcă, sînt formate dintr-un număr foarte mare de segmente, imposibil de observat direct cu intrumentele măritoare accesibile.

De aceea se admite ca mărime care caracterizează intensitatea mișcării browniene, segmentul de dreaptă care unește punctele în care

particula este la începutul şi la sfîrşitul unui interval de timp cunoscut. Acest segment se numeşte deplasarea particulei, Δx.

Observarea la microscop dă proiecţia acestui segment pe un plan orizontal, aşa numita deplasare orizontală.

Matematicianul american N. WIENER a arătat că mişcarea unei particule browniene se efectuează după o linie la care nu pot fi duse tangente în nici un punct.

La particulele asimetrice mai mari se observă pe lîngă mişcarea de translaţie şi o mişcare oscilatorie, numită mişcare browniană de rotaţie. Deşi mult mai slabă decît mişcarea de translaţie, mişcarea browniană de rotaţie este totuşi foarte importantă îndeosebi prin efectele sale asupra orientării moleculelor.

Cauza mişcării browniene a particulelor coloidale constă şi în mişcarea moleculelor mediului de dispersie care înconjoară aceste particule.

Cînd moleculele se mişcă dezordonat, numărul de şocuri primite dintr-o anumită direcţie de particula suspendată poate să fie considerabil mai mare decît numărul de şocuri din direcţia contrară. Astfel apar fluctuaţiile, adică trecerea spontană a unui sistem statistic de particule (format dintr-un număr foarte mare de particule) de la starea de echilibru la starea de dezechilibru.

Dacă particula este mare, o astfel de fluctuaţie este mai puţin probabilă, deoarece asupra ei acţionează un număr foarte mare de molecule şi şocurile provocate de ele corespund distribuţiei celei mai probabile, astfel că în ansamblu şocurile se echilibrează între ele. Cînd dimensiunile particulei sînt însă foarte mici, devin posibile fluctuaţiile, abaterile de la echilibru, prevalări ale şocurilor într-o direcţie faţă de şocurile în direcţia contrară. O astfel de asimetrizare a acţiunilor moleculelor înconjurătoare în decursul unui interval de timp foarte scurt provoacă o deplasare a particulei. Caracterul neregulat, în zig-zag, întîmplător, al drumului parcurs de particula browniană oglindeşte o neregularitate asemănătoare a traiectoriilor particulelor mai mici — a moleculelor.

Teoria cantitativă a fenomenului a fost elaborată la începutul secolului XX de către M. SMOLUCHOWSKI şi perfecţionată de A. Einstein pe baza mecanicii statistice clasice, considerînd în locul spaţiului real Δx şi al vitezei reale v, deplasarea medie pătratică aparentă $\Delta \bar{x}^2$. Deplasarea medie pătratică aparentă este egală cu pătratul proiecţiei pe o dreaptă a distanţei minime dintre poziţia iniţială şi cea finală a unei particule aflate în mişcare browniană, după un timp de observaţie t, dat.

A. Einstein considerînd că mişcarea browniană este datorată difuziunii particulelor de la o concentraţie mai mică către o concentraţie mai mare, a stabilit relaţia :

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt \qquad (1)$$

unde D = este coeficientul de difuzie.

Deşi premisa de la care s-a plecat nu este justă, relaţia (1) se verifică experimental bine, deoarece forţa adevărată care dă naştere acestui fenomen — forţa de fluctuaţie — are exact acelaşi efect.

P. Langevin a dedus relaţia (1) considerînd forţa de fluctuaţie F, care reprezintă conform celor arătate mai sus rezultanta neechilibrată a impulsurilor moleculare care dau naştere mişcării browniene.

O componentă a acestei forţe pe direcţia x, F_x, imprimă particulei coloidale o deplasare Δx, căreia i se opune o forţă de frecare care depinde

de vîscozitatea mediului η. Considerînd particula aflată în mişcare browniană, de formă sferică, cu raza mult mai mare decît raza moleculelor înconjurătoare, forţa de frecare este tocmai forţa Stokes :

$$F_s = -6\pi\eta r\frac{dx}{dt} = -c\frac{dx}{dt}, \text{ unde } c = 6\pi\eta r$$

Semnul minus se pune deoarece forţa se opune mişcării particulei.

Deci ecuaţia de mişcare a particulei browniene prin fluid pe direcţia x, după legea a II-a a dinamicii, este :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F_x - c\frac{dx}{dt} \tag{2}$$

sau înmulţind cu x :

$$m\cdot x\cdot\frac{d^2x}{dt^2} = F_x\cdot x - c\cdot x\cdot\frac{dx}{dt} \tag{2'}$$

Deoarece :

$$x\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2}{dt^2}(x^2) - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \text{ şi } x\cdot\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}(x^2),$$

rezultă că substituind în (2') obţinem :

$$\frac{m}{2}\cdot\frac{d^2}{dt^2}(x^2) - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = F_x\cdot x - \frac{c}{2}\cdot\frac{d}{dt}(x^2) \tag{3}$$

Dar ceea ce ne interesează în cazul mişcării browniene este valoarea medie pătratică a lui x.

Deci :

$$\frac{m}{2}\cdot\frac{d^2}{dt^2}(\bar{x}^2) - m\left(\overline{\frac{dx}{dt}}\right)^2 = F_x\cdot\bar{x} - \frac{c}{2}\cdot\frac{d}{dt}(\bar{x}^2) \tag{4}$$

Datorită caracterului total haotic al mişcării browniene, pentru un număr mare de deplasări ale particulei browniene observate, x capătă la fel de des şi independent atît valori pozitive cît şi valori negative, de aceea : $F_x\cdot\bar{x} = 0$

Dacă notăm : $l = \frac{d}{dt}\overline{(x^2)}$, obţinem : $-\frac{cl}{2} = \frac{m}{2}\cdot\frac{dl}{dt} - m\cdot\left(\overline{\frac{dx}{dt}}\right)^2$ (5)

Deoarece mişcarea particulelor este complet haotică :

$$\left(\overline{\frac{dx}{dt}}\right)^2 = \left(\overline{\frac{dy}{dt}}\right)^2 = \left(\overline{\frac{dz}{dt}}\right)^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$$

Deci ultimul termen din ecuaţia (5) va reprezenta 2/3 din energia cinetică medie a unei particule browniene :

$$m\left(\overline{\frac{dx}{dt}}\right)^2 = \frac{2}{3}E_k = KT \tag{6}$$

Substituind [6] în [5] obţinem :

$$-\frac{cl}{2}=\frac{m}{2}\cdot\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t}-KT \tag{5'}$$

sau :

$$\frac{\mathrm{d}l}{l-\frac{2KT}{c}}=-\frac{c}{m}\mathrm{d}t$$

Integrînd :

$$\int_0^l\frac{\mathrm{d}l}{l-\frac{2KT}{c}}=-\int_0^t\frac{c}{m}\mathrm{d}t$$

Deci :

$$\ln\left(l-\frac{2KT}{c}\right)-\ln\left(-\frac{2KT}{c}\right)=\frac{c}{m}\,t$$

sau :

$$l=\frac{2KT}{c}(1-e^{-\frac{c}{m}t})$$

Pentru un timp de observaţie destul de mare $e^{-\frac{c}{m}t}\simeq 0$

Deci :

$$l=\frac{2KT}{c}; \tag{7}$$

sau :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{x}^2)=\frac{2KT}{c} \tag{7'}$$

Integrînd relaţia [7'] şi ţinînd seama că la $t=0$, $x=0$, obţinem expresia pentru deplasarea pătratică medie a particulei browniene :

$$\bar{x}^2=\frac{2KT}{c}t \tag{8}$$

sau notînd :

$$D=\frac{KT}{c}=\frac{KT}{6\pi\eta r},$$ relaţia (8) devine :

$$\bar{x}^2=2Dt \tag{9}$$

Pe baza relaţiei (9) şi ţinînd cont de valoarea lui D, rezultă :

a) pentru unul şi acelaşi sistem dispers, valorile pătratelor medii ale deplasărilor $\bar{x}_1^2$ şi $\bar{x}_2^2$, observate la diferite intervale de timp t_1 şi t_2 se raportă una la cealaltă, ca mărimile acestor intervale de timp :

$$\frac{\bar{x}_1^2}{\bar{x}_2^2}=\frac{t_1}{t_2} \tag{10}$$

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

b) pentru particule cu aceleaşi dimensiuni aflate în suspensie în două medii definite, cu vîscozităţile η_1 şi η_2, pătratele medii ale deplasărilor măsurate în intervale de timp egale şi la aceeaşi temperatură sînt invers proporţionale cu vîscozitatea mediilor respective :

$$\bar{x}_1^2/\bar{x}_2^2 = \eta_2/\eta_1$$

Demonstraţia dată mai sus este făcută pe baza unor simplificări.

Astfel se consideră că particulele browniene sînt sfere identice care execută numai mişcări de translaţie, neglijîndu-se mişcarea de rotaţie. La temeperaturi obişnuite, teoria descrisă este valabilă, deoarece cea mai mare parte a energiei moleculare este înmagazinată sub formă de energie cinetică de translaţie, cea de rotaţie putîndu-se neglija. De asemenea, se presupune că energia cinetică medie a mişcării de translaţie a particulelor browniene este egală cu cea a moleculelor, la aceeaşi temperatură.

O demonstraţie matematică mai riguroasă a fenomenului se face folosind teoria probabilităţilor, care trebuie să ia în considerare şi factorul timp.

Astfel de procese se numesc procese Markov.

Cu ajutorul relaţiei (9), prin măsurători experimentale se pot determina unele mărimi moleculare cum ar fi vîscozitatea, raza particulei aflată în mişcare browniană, numărul lui Avogadro (vezi R.F.C. seria B nr. 11/1971 pg. 414]. Deplasările particulelor se măsoară uşor prin înregistrare fotografică sau grafică.

L. de Broglie a studiat mişcarea browniană în gaze şi a constatat o slăbire a intensităţii acestei mişcări în gaze în raport cu lichidele, pentru aceeaşi temperatură.

Importanţa studiului mişcării browniene constă nu numai în faptul că este primul proces fizic în care existenţa moleculelor se manifestă în modul cel mai pregnant — deci a jucat un rol foarte mare în consolidarea teoriei cinetico-moleculare — dar studiul mişcării browniene este şi azi în atenţia cercetărilor teoretice şi experimentale în legătură cu funcţionarea unor instrumente de înaltă precizie (de exemplu pendulul de torsiune, balanţa cu resort etc.). De asemenea studiul mişcării browniene în lichide oferă informaţii despre structura şi mecanismul mişcării termice în lichide.

BIBLIOGRAFIE

1. A. *Einstein, I. Infeld* — Evoluţia fizicii, Ed. tehnică 1957
2. *M. von Laue* — Istoria fizicii. Ed. Stiinţifică, 1963
3. *S. Ţilenski* — Chimia coloidală, Ed. tehnică, 1964
4. *R. Feynman,* — Fizica modernă vol. I, Ed. tehnică 1969
5. * * * Teoria cinetico-moleculară a gazelor, Ed. Stiinţifică, 1972

I.P. „Informaţia" c. — 3620 | Index 43 459 | Lei 3

B. Astra

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL XI

3

MARTIE 1974
RFCABV 11 (3) 81–120 (1974)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

BD. REPUBLICII 55 SECTOR 3 BUCUREȘTI, TELEFON 13.00.36.

SUMAR

Pag.

Pe teme de metodică

Prof. emerit *Cornelia Gheorghiu*, București

1. Noi direcții în predarea metalelor la clasa a VIII-a 81

Prof. *Stănciulescu Genoveva*, București

2. etodica predării acizilor la cl. VII și a VIII-a 87

Prof. *Ana Bejinaru*, Clung Moldovenesc

3. Aplicarea fișelor de lucru și de control în lecțiile de chimie și eficiența lor 92

Prof. *Maria Popescu*, București

4. Transfer de masă la interfețe 100

Șef lucrări dr. *D. Sinitean*, Timișoara

5. Reacții de fuziune 105

Dr. *Ioan Todoran*, Cluj

6. Trasarea curbelor empirice 111

Prof. *Grama Gavril*, Bacău

7. Mișcarea într-un cîmp de forțe uniform în mediu rezistent 116

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul XI nr. 3 martie 1974

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

PE TEME DE METODICĂ

NOI DIRECŢII ÎN PREDAREA METALELOR LA CLASA A VIII-a

Prof. emerit *CORNELIA GHEORGHIU*, Bucureşti

Studiul metalelor se efectuează conform programei şcolare într-un număr redus de ore (11 ore) faţă de numărul total de ore, afectat predării chimiei la clasa a VIII-a (53 ore).

Nenumăratele utilizări ale metalelor şi marea importanţă a acestora în industrie, duc însă la necesitatea folosirii unui număr sporit de ore faţă de cel prevăzut de programă.

Pentru predarea metodelor de obţinere, a proprietăţilor fizice şi chimice, a aliajelor şi utilizărilor în tehnică şi industrie a tuturor metalelor cuprinse în manual, numărul de 11 ore este insuficient.

Dacă ţinem cont de faptul că metodele active folosite astăzi în predarea oricărei teme la chimie, consumă un timp mai îndelungat, acordarea a încă 2 ore peste cele fixate de programa şcolară nu constituie o exagerare.

Deci, consider că utilizînd două, din cele patru ore pe care profesorul le are la dispoziţia sa, se obţine un număr de 13 ore în care predarea metalelor se face în mod mulţumitor.

În prezentarea metalelor profesorul trebuie să nu uite că elevul a studiat structura atomului şi sistemul periodic al elementelor. Pornind tocmai de la aceste elemente cunoscute, şcolarii vor avea prilejul să determine valenţa, caracterul electrochimic şi unele proprietăţi chimice ale metalelor, în urma unui raţionament strict logic care de altfel are la bază logica ştiinţei chimice.

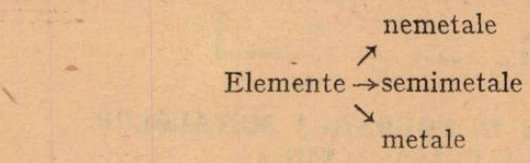
În acelaşi timp profesorul are şi datoria de a-i obişnui pe elevi să deducă utilizările şi importanţa metalelor din proprietăţile acestora. De altfel acest fapt decurge ca o consecinţă firească a anumitor însuşiri ale metalelor.

De asemenea consider necesar ca studiul descriptiv al metalelor să fie precedat de o lecţie în care să se prezinte proprietăţile comune majorităţii metalelor. Această oră poate avea drept temă „Generalităţi asupra metalelor" (vezi **„Exerciţiile de muncă independentă"** publicate în **Revista de fizică şi chimie**, seria **B**, nr. **3/974**).

Întrucît noţiunea de *metal* este cunoscută elevilor se poate pleca de la exerciţiul I 1, în care se cere elevilor să-şi reamintească clasificarea elementelor şi s-o noteze în schema indicată.

Susţinerea acestei clasificări prin exemple concrete este absolut obligatorie, dar profesorul are datoria să insiste mai mult asupra exemplificărilor de metale.

Mulți elevi, din lectura lor particulară, sau din emisiunile de radio și televiziune, cunosc și noțiunea de semimetal. Pentru aceștia profesorul va introduce în schema, care reprezintă clasificarea elementelor, încă o săgeată, formînd trei categorii de elemente :



Urmează apoi stabilirea poziției metalelor în sistemul periodic. Acest lucru se poate realiza cu ajutorul exercițiului I 3 care se va rezolva fără consultarea sistemului periodic. Elevii avînd doar de hașurat figura nr. 1, operația va fi efectuată rapid, iar profesorul cu o singură privire va putea constata cîți elevi nu cunosc încă suficient de bine sistemul periodic.

Corectarea eventualelor greșeli din soluțiile exercițiului I 3, este obligatorie, întrucît exercițiul I 4, se bazează pe un răspuns corect dat exercițiului precedent.

Exercițiul I 4 cere elevilor să aplice și în chimie cunoștințele lor de matematică (calculul procentajului). În același timp el le oferă prilejul să descopere în ce proporție se găsesc elementele cu caracter metalic față de cele cu caracter nemetalic.

Exercițiul I 5 constituie un moment de problematizare a lecției căci în fața elevilor se ridică o problemă asupra căreia pînă în acest moment n-au fost solicitați să reflecteze. Acei elevi care cunosc din lecțiile anterioare reacțiile metalelor alcaline cu apa sau cu oxigenul, vor găsi repede soluția corectă a problemei. Ceilalți elevi pot doar să emită ipoteza că unele metale sînt instabile în aer, sau atacate de agenții externi, dar nu pot susține prin argumente concrete această ipoteză.

Următorul exercițiu, I 6, conduce gîndirea elevilor pas cu pas, spre determinarea compușilor care se găsesc în natură și în a căror compoziție intră diferite metale. Intrucît însă, elevii confundă noțiunile de mineral, minereu și rocă este bine ca profesorul să definească aceste noțiuni.

Mineralul corespunde unui corp solid, de constituție chimică constantă, care se găsește în scoarța pămîntului.

Minereul este însă, un agregat de minerale utile și substanțe străine (gangă sau steril), folosit ca materie primă pentru extracția rentabilă (industrială) a unuia sau a mai multor metale.

În sfîrșit *roca* este o asociație de minerale, care constituie partea solidă a globului pămîntesc.

După prezentarea acestor definiții profesorul poate pretinde elevilor să stabilească deosebirile dintre aceste noțiuni și să dea exemple din fiecare categorie (ex. I 7). Trecîndu-se, în continuare, la proprietățile fizice generale ale metalelor, este indicat ca elevii să observe cu atenție mostrele de metale pregătite din timp de profesor pe mesele de lucru (vezi ex. I 8) și la catedră (sodiu, potasiu, mercur etc.).

Este lesne de înțeles că starea de agregare, culoarea, gustul, solubilitatea se pot identifica cu mare ușurință. Pentru ca elevii să ajungă la concluzia că toate metalele au luciu caracteristic, profesorul va trebui însă, să taie o bucată de sodiu și una de potasiu și să le arate aspectul tăieturii proaspete.

Pentru determinarea densității este suficient să cheme un elev la catedră și să-l solicite să ridice sticluța cu mercur și cea cu sodiu sau potasiu, pentru ca acesta să-și dea seama că densitatea metalelor variază în limite foarte largi.

Socotesc indicat, ca încă din clasa a VIII-a, profesorul să pretindă elevilor să facă distincție între proprietățile fizice și cele mecanice ale metalelor (ex. I 9) întrucît acestea din urmă sînt cunoscute din activitatea practică — productivă a școlarilor.

Pentru a se putea constata în ce măsură elevii vor putea deosebi un metal de un nemetal și proprietățile fizice de cele mecanice se poate da spre rezolvare exercițiul I 10.

Soluția exercițiului mai sus menționat poate apărea sub forma unui tabel a cărei structură va fi cea indicată mai jos :

Nr. crt.	Proprietățile	Metal	Nemetal
I	fizice ⋮	. . . . .	. . . . .
II	mecanice ⋮	. . . . .	. . . . .

Trecîndu-se la proprietățile chimice ale metalelor se poate porni de la caracterul electropozitiv al acestora, exercițiul I 11.

Cerînd să se exemplifice procesele de ionizare în urma cărora se obțin ioni mono, bi și trivalenți, se înțelege că elevii vor determina și electrovalența metalelor respective.

În exercițiul I 12 se cere să se determine inițial substanțele corespunzătoare literelor x, y, z și v și numai apoi, să stabilească caracterul oxizilor metalici (ex. I 13). Elevii care observă ușor că $x = O_2$, $y = NaOH$; $z = CaO$ și $v = Ca(OH)_2$ și în același timp stabilesc repede coeficienții ecuației chimice din ex. I 12 pot fi notați, în mod stimulativ, cu nota maximă.

Din soluțiile corecte ale exercițiilor I 11, I 12 și I 13 elevii pot deduce, fără dificultăți, că metalele sînt elemente electropozitive, reacționează cu oxigenul formînd oxizi care au caracter bazic.

Comparația cerută în exercițiul I 15 asigură consolidarea cunoștințelor elevilor referitoare la proprietățile chimice ale metalelor și nemetalelor. Și în acest caz este util un tabel de tipul celui indicat mai înainte, pentru exercițiul I 10.

Următoarea oră va avea ca temă „Sodiul și potasiul". Pentru această lecție profesorul își va confecționa din timp o planșă în care să fie reprezentat tabelul nr. 1 (vezi **Revista de fizică și chimie** nr. **3**, seria **B**) pentru a furniza astfel elevilor o serie de informații necesare soluționării exercițiului II 1.

Chiar din primul exercițiu se constată că lecția se va desfășura sub forma unei continue comparații între sodiu și potasiu. De aceea este bine

ca atît pe tablă cît şi în caietele elevilor să apară cele două coloane : sodiu şi potasiu. Metoda industrială de obţinere a celor două metale alcaline, inclusă în informaţia furnizată elevilor, poate fi consolidată în urma unor discuţii problematizate. În sprijinul acestei idei vine exerciţiul II 2 care pretinde elevilor să reţină din alte lecţii anterioare că sodiu şi potasiu reacţionează cu apa şi deci electroliza soluţiei de clorură de sodiu sau potasiu ar conduce la formarea hidroxidului de sodiu (sau potasiu) şi nu a metalelor respective.

Rezolvarea problemei nr. 1 din manual pag. 97 asigură atît aplicarea calculelor stoechiometrice, cît şi reţinerea durabilă a ecuaţiei globale a proceselor ce au loc în timpul electrolizei clorurilor alcaline.

Metalele care constituie obiectul acestei ore, nu pot fi puse la dispoziţia elevilor, de aceea ei vor deduce unele proprietăţi fizice, chiar din modul precaut în care profesorul lucrează în timpul diverselor experienţe. În acest scop este însă necesar să se respecte cu stricteţe toate normele de manifestare ale sodiului şi potasiului : să se păstreze sub petrol şi nu în aer liber, unde se aprind ; să se lucreze cu penseta sau cleştele de fier şi să nu se atingă cu mîna ; pentru arderile în oxigen sau clor, să se utilizeze bucăţi mici (cel mult cît un bob de grîu) şi să se şteargă bine de petrol (cu hîrtie de filtru) înainte de a se începe experienţa.

În această oră singura lucrare pe care o pot executa, frontal, elevii este recunoaşterea pe cale uscată a metalelor alcaline. Ea se va executa după indicaţiile din exerciţiul II 5, iar profesorul va avea grijă ca atît lucrarea cît şi concluziile să fie corecte.

Proprietăţile chimice ale metalelor alcaline pot fi prezentate şi sub alte forme de problematizare ca de exemplu cele cuprinse în exerciţiile II 6 ; II 7 şi II 8.

Concluziile a), b), c) şi d) de la exerciţiul II 8 sînt de o importanţă deosebită, de aceea este necesar ca profesorul să acorde elevilor 3—4 minute pentru completarea spaţiilor libere. După aceea răspunsurile din caietul unui elev, care a lucrat îngrijit şi corect, vor fi proiectate cu ajutorul epidiascopului, iar ceilalţi elevi îşi vor corecta eventualele greşeli strecurate în soluţiile adoptate.

Reacţiile metalelor alcaline cu apa şi utilizările lor pot fi consolidate prin exerciţiile II 9 şi II 10.

Arderile sodiului şi ale potasiului în clor vor fi prezentate demonstrativ de către profesor (vezi exerciţiul II 11), iar ecuaţiile reacţiilor vor fi scrise de elevi după ce au observat fenomenele. Profesorul — şi în acest caz — va avea grijă ca fiecare elev şă-şi completeze corect concluziile referitoare la formarea *clorurilor* în urma arderii metalelor alcaline în clor.

Pentru a deprinde şcolarii cu studiul manualului şi a hărţii economice a R.S.R. se recomandă exerciţiile II 13 şi II 14, cu care de altfel se va încheia şi lecţia.

Pe structura stabilită la sodiu şi potasiu se pot studia în ore distincte şi următoarele două metale : Cuprul şi Aluminiul. La tema „Cuprul" ora poate începe cu o verificare scurtă a metalelor alcaline, insistîndu-se asupra acelor proprietăţi ale acestora care se vor regăsi şi în studiul celorlalte metale : reacţiile cu oxigenul, clorul etc.

Trecîndu-se în continuare la tema nouă „Cuprul" profesorul poate solicita elevii să rezolve exerciţiile III 1 şi III 2 care au drept scop depri-

derea elevilor cu studierea manualului şi apoi sistematizarea materialului citit.

În continuare, proprietăţile fizice ale cuprului vor fi deduse de elevi în urma observaţiilor făcute asupra mostrelor de la mesele de lucru (vezi ex. III 3) şi a experienţelor indicate în exerciţiile III 4 şi III 5.

Pentru ca aceste proprietăţi să fie bine reţinute de elevi, profesorul va trebui ca imediat să conducă discuţiile spre determinarea aplicaţiilor cuprului în electrotehnică şi în fabricarea cazanelor, serpentinelor, reductoarelor, recipienţilor etc.

De îndată ce proprietăţile fizice şi mecanice ale cuprului sînt bine cunoscute se poate trece la stabilirea proprietăţilor chimice ale acestui metal (ex. III 8). În acest scop elevii au de efectuat lucrările înscrise în tabelul nr. 3 (oxidarea cuprului şi reacţiile cuprului cu acizii), de stabilit observaţiile, de scris ecuaţiile reacţiilor care le-au executat şi de menţionat concluziile la care au ajuns. Consider că proprietăţile chimice experimentale trebuie apoi fixate şi consolidate prin exerciţiile III 9 şi III 10.

Prin demonstraţii experimentale profesorul poate pune în evidenţă şi reacţiile cuprului cu clorul şi acidul azotic, deşi acestea nu sînt menţionate în manual.

După demonstraţie, profesorul nu va pretinde elevilor să scrie ecuaţiile reacţiilor chimice mai sus menţionate întrucît coeficienţii din reacţia cuprului cu acidul azotic sînt dificil de determinat de către şcolari. Se va cere însă elevilor să-şi noteze observaţiile şi concluziile legate de demonstraţiile experimentale efectuate în faţa întregii clase, iar profesorul va corecta notările tuturor celor care n-au ajuns la concluzii juste. Întrucît după acest plan de desfăşurare a lecţiei (lucrări frontale individuale cu elevii, urmate de demonstraţii ale profesorului) şcolarii nu pot să desprindă uşor concluzia finală că „metalul cupru reacţionează cu elementele şi cu substanţele compuse", este bine să se dea spre rezolvare exerciţiul III 12.

Soluţia acestui exerciţiu este:

Proprietăţile chimice ale Cu
- → Reacţiile cu elementele
  - → cu oxigenul: $2\,Cu + O_2 = 2\,CuO$
  - → cu clorul: $Cu + Cl_2 = CuCl_2$
- → Reacţiile cu subst. compuse
  - → cu apa: nu reacţionează
  - → cu hidracizii (HCl): nu reacţionează
  - → cu acidul sulfuric: $Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
  - → cu acidul azotic conc.: dezvoltă hipoazotidă

În momentul discutării reacţiei cuprului cu oxigenul, profesorul trebuie să informeze elevii că în afară de oxidul de cupru (II) obţinut de ei, cupru încălzit la temperaturi de peste 500°C formează oxidul de cupru (I).

Cerînd elevilor să scrie ecuația reacției și în acest caz, aceștia vor folosi raționamentul analogic și vor ajunge la soluția corectă :

$$4\,Cu + O_2 = 2\,Cu_2O$$

În continuare, se va trece la unul dintre cei mai importanți compuși ai cuprului și anume sulfatul de cupru, $CuSO_4$.

Pornind de la scrierea formulei cristalohidratului — exercițiul III 14 — elevii vor trece la determinarea proprietăților fizice — exercițiul III 15 — și la demonstrarea experimentală a existenței și influenței apei de cristalizare asupra culorii cristalelor de sulfat de cupru, exercițiul III 16. Profesorul poate conduce raționamentul elevului astfel încît el să determine și alți agenți de deshidratare pe care apoi să-i verifice experimental — exercițiul III 17.

Pentru a obișnui elevii să culeagă informații din scheme și tabele este indicat ca utilizările sulfatului de cupru în agricultură să fie deduse de elevi din schema de la exercițiul III 18. La chimie, de obicei, în această oră se introduce noțiunea de aliaj. Elevii cunosc însă aceste noțiuni din viața de toate zilele și din activitatea practică de atelier.

Profesorul va trebui să sondeze cunoștințele elevilor în acest domeniu prin exercițiile III 19 și III 20, și să le îmbogățească dacă este cazul. Apoi va acorda elevilor 3—5 minute pentru citirea paragrafului „Aliaje care conțin cupru" din manual și pentru completarea rubricilor din tabelul nr. 4.

În încheierea orei, din discuțiile purtate cu clasa, din lecturile efectuate, din experiențele și demonstrațiile executate, profesorul va căuta să extragă de la elevi utilizările cuprului în practică, tehnică și industrie.

În următoarea oră se va trata : „Aluminiul" metal de o deosebită importanță actuală și viitoare.

Structura atomului de aluminiu poate fi dedusă de elevi. De aceea este indicat ca și în această oră (la fel ca la sodiu și potasiu) să se pornească de la exercițiul IV 1. Acesta cere elevilor să determine structura nucleului, a învelișului electronic, valența și poziția aluminiului în sistemul periodic cunoscînd că $Z = 13$ și $A = 27$. Apoi solicitînd elevii să descifreze un alt tip de grafic (vezi fig. 7, **Revista de fizică și chimie**, seria **B**) se va cere acestora să stabilească gradul de răspîndire a aluminiului în natură. Este deosebit de util ca elevii să ajungă singuri la concluzia că aluminiu se găsește în natură numai sub formă de compuși, datorită gradului său mare de reactivitate. În acest scop se va da elevilor spre rezolvare exercițiul IV.3. Pentru a menține elevii în actualitate și pentru a realiza educația patriotică a acestora este bine în continuare să se dea spre soluționare exercițiul IV 4.

Același film poate fi folosit și pentru ilustrarea metalurgiei aluminiului.

Atenție : Se vor alege numai acele secvențe care sînt accesibile elevilor clasei a VIII-a. În acest mod se va ușura munca necesară soluționării exercițiilor IV 5 și IV 6. Ca și în orele precedente, proprietățile fizice ale metalului vor fi deduse de elevi în urma observării cu atenție a mostrelor de aluminiu așezate din timp pe mesele de lucru. De asemenea, experiențele indicate în exercițiile IV 7, IV 8 și IV 9 vor fi utilizate în același scop. Proprietățile aluminiului de a reacționa cu oxigenul și acizii vor fi experimentate de elevi (vezi ex. IV 10) iar caracterul amfoter și cel reducător al aluminiului pot fi dovedite în urma unor demonstrații efectuate de profesor (vezi ex. IV 11).

Atenție: Reacția aluminiului cu oxidul de fier (III) se va executa cu multă prudență.

Prin grija profesorului, caracterul reducător al aluminiului va fi amplu discutat cu clasa. Numai în felul acesta fiecare elev va putea apoi printr-un raționament analogic să deducă ce reacție va avea loc dacă în amestecul mai sus menționat se înlocuiește oxidul de fier (III) cu oxidul de crom (III) Cr_2O_3 (vezi ex. IV 12).

Aplicațiile practice ale aluminiului care decurg din cele două cazuri analizate cu clasa anterior, pot fi prezentate elevilor folosind ultima parte a filmului „Aluminiu".

Pentru informarea elevilor asupra aliajelor aluminiului, profesorul poate utiliza tabelul nr. 5 din exercițiul IV 16, iar pentru determinarea utilizărilor aluminiului, exercițiul IV 17.

În încheiere, menționez că profesorul nu este obligat să folosească într-o oră toate exercițiile prevăzute pentru o anumită temă. Aceasta datorită faptului că cele 50 de minute afectate lecției sînt insuficiente pentru a cuprinde un volum prea mare de exerciții, probleme, experiențe frontale și demonstrații experimentale.

Exercițiile de muncă independentă au fost însă astfel concepute încît ele permit fiecărui cadru didactic să-și aleagă numai acele activități independente pe care le poate realiza cu elevii clasei și dotarea laboratorului de care dispune.

METODICA PREDĂRII ACIZILOR
la cls. a VII-a și cls. a VIII-a

Prof. *GENOVEVA STĂNCIULESCU*, București

Cu prilejul dobîndirii cunoștințelor despre oxizi și baze s-a atins obiectivul de a angaja elevul în mod activ în predare, de a-i solicita prin activitate practică și dialog înțelegerea, inițiativa, creativitatea.

Valorificînd aceste realizări, se va continua acest stil de muncă și la tema „Acizi". Se afectează 3 ore de predare pentru clasa a VII-a și 2 ore pentru clasa a VIII-a.

Compoziția. Cu cei mai cunoscuți acizi pe mesele de lucru: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 însoțiți de formulele lor chimice se cere elevilor:

— să noteze pe caiete aceste formule chimice;

— să sublinieze cu o culoare elementul comun acizilor iar restul elementelor să se încercuiască cu altă culoare distinctivă;

— să stabilească compoziția acizilor ținînd seama de o serie de informații dobîndite anterior (pentru cls. a VII-a la proprietățile chimice ale oxizilor acizi, ale bazelor, la obținerea hidrogenului prin reacția dintre unii acizi și metale, iar pentru cls. a VIII-a, se adaugă și studiul acizilor din cls. a VII-a).

Sub îndrumarea atentă a profesorului elevii pot răspunde în scris: acizii sînt combinații chimice care conțin pe lîngă alte elemente (nemetale) și atomi de hidrogen care pot fi înlocuiți parțial sau total cu metale dînd naștere la săruri.

La cls. a VIII-a acizii pot fi definiți astfel : combinații chimice care conțin în molecula lor hidrogen și radicali acizi.

La cls. a VIII-a se poate cere, în continuare, prin exerciții să se stabilească bazicitatea unor acizi, să se explice ce sînt radicalii acizi cu exemple cît mai variate și să se precizeze valența lor.

Aceste noțiuni este bine să fie prezentate în mod succint și clasei a VII-a deoarece ușurează înțelegerea acizilor și comportarea lor în reacții și contribuie la înțelegerea rațională a sărurilor.

Se începe prin a se stabili radicalii acizilor cunoscuți : HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4. Cîteva experiențe însoțite de ecuațiile chimice corespunzătoare reamintite elevilor (de la temele oxizi, baze, obținerea hidrogenului) pot lămuri pe deplin comportarea radicalilor acizi în timpul reacțiilor (se asigură baza psihologică a însușirii)

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Pornind de la observația că radicalii acizi sînt atomi sau grupe de atomi componenți ai acizilor care în reacții chimice se păstrează întregi, comportîndu-se întocmai ca un element, elevii pot înțelege fără dificultăți că valența lor este în funcție de numărul de hidrogeni înlocuibili, că numărul radicalilor unui acid depinde de numărul de hidrogeni pe care îi are acidul, adică de bazicitatea lui (se poate ajunge la generalizarea noțiunii de radical).

Participarea activă a elevilor în dobîndirea cunoștințelor continuă prin muncă independentă organizată astfel :

— să se stabilească bazicitatea, radicalii și valența următorilor acizi : HBr, H_2CO_3, H_3PO_4, H_3BO_3, H_2SO_3.

— să se ordoneze totul într-un tabel care să cuprindă rubricile mai sus enunțate.

Elevii pot prezenta un tabel în felul următor :

Nr. crt.	Formula chimică a acidului	Bazicitatea	Radicalii	Valența radicalului
1	HBr	monobazic	$-Br$	monovalent.
2	H_2CO_3	bibazic	$-HCO_3$ $=CO_3$	monovalent bivalent
3	H_3PO_4	tribazic	$-H_2PO_4$ $=HPO_4$ $\equiv PO_4$	monovalent bivalent trivalent
4	H_3BO_3	tribazic	$-H_2BO_3$ $=HBO_3$ $\equiv BO_3$	monovalent bivalent trivalent
5	H_2SO_3	bibazic	$-HSO_3$ $=SO_3$	monovalent bivalent

Scrierea. Odată precizată compoziția acizilor se poate trece direct la scrierea lor, cerînd elevilor să întocmească norme de scriere corectă

(algoritmul). Formula generală fiind H—R în care R = radicalul acid (Se notează întîi hidrogenul apoi radicalul acid ţinînd seama de raportul de combinare dintre aceştia conform legii lui Proust.)

Clasificarea. La cls. a VII-a prezentînd formulele chimice a următorilor acizi pe două şiruri orizontale a şi b, poate urma dialogul:

a. HF, HCl, HBr, HI, H_2S

b. HNO_3, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, H_3PO_4

Privind comparativ acizii din cele două şiruri a şi b, prin ce se deosebesc?

Răspunsul: acizii din şirul a. nu conţin oxigen, cei din şirul b. conţin oxigen.

Profesorul informează elevii (clasei a VII-a) că acizii, care nu conţin oxigen în alcătuirea lor, se numesc acizi hidracizi iar cei care conţin oxigen se numesc acizi oxigenaţi. Apoi le cere să întocmească o schemă simplă care să reprezinte clasificarea acizilor după compoziţie cu exemplele de mai sus.

Schema poate fi:

Clasificarea acizilor, (după compoziţie)

→ Hidracizi

- HF acidul fluor*hidric*
- HCl „ clor*hidric*
- HBr „ brom*hidric*
- HI „ iod*hidric*
- H_2S „ sulf*hidric*

→ Oxigenaţi

- HNO_3 „ azot*ic*
- H_2SO_3 „ sulfur*os*
- H_2SO_4 „ sulfur*ic*
- H_2CO_3 „ carbon*ic*
- H_3PO_4 „ fosfor*ic*

Se poate cere şi clasificarea acizilor după bazicitate, prilej de exersare în vederea flexibilităţii gîndirii.

Clasificarea acizilor (după bazicitate)

→ monobazici: HF, HCl, HBr, HI; HNO_3

→ bibazici: H_2S, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SO_4

→ tribazici: H_3PO_4, H_3PO_3

Tot ca moment de activitate independentă, se dau următorii acizi: HBr, HNO_3, H_2SO_3, HF, HI, $HClO_3$, H_3PO_4, H_2SO_4, H_2S. Să se determine bazicitatea, felul acidului (hidracid sau oxigenat). Totul, cuprins într-un tabel.

Întocmirea tabelelor şi schemelor solicită o gîndire selectivă, formează un stil de muncă ordonat, deprinderi care influenţează mai tîrziu la locul de muncă, în organizarea muncii.

Nomenclatura. Pentru a se ușura înțelegerea denumirii acizilor la cls. a VII-a se folosește schema clasificării după compoziție și se completează numele fiecărui acid.

Elevii pot deduce singuri: acizii hidracizi primesc în denumire sufixul *hidric*, iar la cei oxigenați nomenclatura se întocmește după aceleași norme întîlnite la oxizi și baze: pentru valența inferioară a elementului central sufixul *os*, pentru valența lui superioară sufixul *ic*.

Obținerea. Valorificînd informațiile anterioare (de la proprietățile chimice ale oxizilor acizi, propriet. chimice ale hidrogenului) se poate cere elevilor: Ce moduri de obținerea acizilor cunoașteți?

Vor da următoarele moduri:

a) Prin sinteza elementelor componente:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

b) Prin reacția dintre unii oxizi și apă.

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

La clasa a VII-a se precizează noțiunea de anhidridă acidă și reversibilitatea unor reacții (fenomen ce poate constitui o proprietate a unor acizi).

La aceste moduri de obținere se adaugă experimental obținerea acizilor prin reacția dintre o sare a acidului respectiv și un acid mai puternic sau mai puțin volatil:

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow 2HCl + Na_2SO_4$$

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_3 + Na_2SO_4$$

În cadrul recapitulării finale la cls. a VIII-a se adaugă și fermentarea acetică a băuturilor alcoolice însușită în cadrul chimiei organice. Astfel elevii vor avea o privire unitară asupra acizilor. Vor înțelege mai ușor, că acizii anorganici și cei organici fac parte din marea grupă a acizilor care prin însușirile lor comune se comportă la fel în reacțiile cu metalele, oxizii metalici, bazele și sărurile.

Proprietăți chimice. Proprietățile chimice pot fi determinate experimental de elevi.

a) Folosind aceiași indicatori vor observa că soluțiile acide înroșesc turnesolul și că lasă incoloră fenolftaleina. În mod firesc vor privi comparativ acțiunea acizilor și bazelor asupra indicatorilor fapt care contribuie la însușirea sistematică a proprietăților chimice a acestor substanțe.

b) De asemenea pot enunța ca proprietăți chimice descompunerea unor acizi oxigenați în oxizi acizi (anhidride) și apă.

De ex. $H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$ fenomen observat destul de des cînd se lasă sifonul într-un pahar mai mult timp descoperit. Profesorul informează că temperatura la care are loc descompunerea acizilor oxigenați

depinde de stabilitatea lor. Astfel H_2CO_3 fiind mai puţin stabil se descompune chiar la temperatura obişnuită.

$$H_2SO_3 \rightleftarrows SO_2 + H_2O$$

$$H_2SO_4 \xrightarrow{\text{la cald}} SO_3 + H_2O$$

c) Altă proprietate cunoscută de elevi este reacţia dintre acizi şi oxizi metalici

$$H_2SO_4 + CuO \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$2CH_3 - COOH + ZnO \rightarrow (CH_3 - COO)_2Zn + H_2O$$

d) Uşor de reţinut este şi reacţia acizilor cu bazele din care rezultă săruri şi apă (neutralizarea)

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$3CH_3-COOH + Al(OH)_3 \rightarrow (CH_3 - COO)_3Al + 3H_2O$ (la cls. a VIII-a)

e) Reacţia dintre acizi şi săruri.

$$H_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

$$2CH_3-COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3-COONa + CO_2 + H_2O$$

f) Şi în sfîrşit reacţia dintre acizi şi metale: Cu acest prilej profesorul intervine pentru a canaliza observaţia elevilor în timpul demonstraţiilor în sensul că:

— metalele care pot scoate hidrogenul din acizi (K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Pb,...) reacţionează atît cu hidracizii cît şi cu acizii oxigenaţi chiar în stare diluată punînd hidrogenul în libertate.

Ex. $Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$

$Zn + 2CH_3-COOH \rightarrow (CH_3-COO)_2Zn + H_2\uparrow$

— metalele care nu pot scoate hidrogenul din acizi, de exemplu, Cu, nu reacţionează decît cu acizii oxigenaţi H_2SO_4, HNO_3 în soluţie concentrată. Aceştia oxidează întîi metalul iar oxidul rezultat reacţionează cu acidul, rezultînd apă în locul hidrogenului.

Ex. $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + SO_2 + H_2O$

$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$

$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

Dacă s-a vorbit la clasă sau în cadrul cercului (la cls. a VIII-a) despre seria de reactivitate a metalelor, reacţia dintre metale şi acizi poate fi mult mai temeinic însuşită.

Este bine să se vorbească despre pasivitatea fierului proprietate pe care se bazează depozitarea și transportarea acidului sulfuric și acidului azotic concentrat în recipiente de fier.

Pentru a consolida un stil de muncă este bine să se ceară elevilor să se întocmească acasă o schemă care să cuprindă procedeele de obținere și proprietățile chimice studiate (cu exemple îmbogățite).

În folosirea materialului de față un rol important îl are creativitatea profesorului.

APLICAREA FIȘELOR DE LUCRU ȘI DE CONTROL ÎN LECȚIILE DE CHIMIE ȘI EFICIENȚA LOR

Prof. *ANA BEJINRAU*, Cîmpulung Moldovenesc

Ca obiect de studiu în școală, chimia studiată în viziune modernă are un predominant caracter formativ, deși aparent, conținutul ei este informativ și poate tenta spre aceasta dacă profesorul nu valorifică valențele educative ale obiectului, ale conținutului, care poate deveni amorf și de necuprins pentru elevi, lucru ce-i îndepărtează de chimie-obiect, altfel, agreabil și preferat.

Chimia spre deosebire de orice alt obiect de învățămînt a dispus întotdeauna de metode și mijloace diverse, multiple și favorizante pentru a fi predată.

Dacă am încerca numai enumerarea metodelor le-am putea găsi aici pe toate cele oferite de didactică : expunerea, conversația, demonstrația, lucrarea de laborator, exercițiul, rezolvarea problemelor ș.a.

Eficiența acestor metode corect folosite este incontestabilă, suficiența lor pentru studiul chimiei, în condițiile modernizării este discutabilă, susceptibilă îmbunătățirilor și înnoirilor. Studiul chimiei în școală cere să ne orientăm astăzi mai mult spre alegerea acelor metode care înlătură egalizarea modului de predare și asigură formarea unor deprinderi de muncă intelectuală, independentă la elevi, cu accent pe dezvoltarea creativității gîndirii.

Dintre metodele care capătă tot mai mult accente noi în legătură cu cerințele formative ale predării, cărora le-am acordat atenție în activitatea didactică, fac parte :

— problematizarea, modelarea, algoritmizarea, instruirea programată și folosirea tehnicilor moderne audio-vizuale.

Aplicînd aceste metode sus amintite și îndeosebi problematizarea sub diferitele ei aspecte, elevii sînt interesați și antrenați în căutarea răspunsului, colaborează, se consultă, emit ipoteze, trag concluzii. Apare, credem, necesitatea angajării elevilor în oră la o altă activitate, pe bază de fișe individuale de lucru care să cuprindă etapic planul integral al lecției și pe care să se găsească situațiile-problemă, întrebările și exercițiile propuse spre rezolvare. Fișele de lucru care înregistrează cunoștințele „descoperite" de elevi pe etape rămîn asupra lor, reprezentînd „notițele" cu noua lor semnificație și valoare, susceptibile de a fi îmbunătățite prin intervenția propriului lor autor-elev.

1. Cerințele elaborării fișelor de lucru.

Valabilitatea fișelor de lucru depinde de următoarele cerințe: științifice; metodice; psihologice.

Cerințele științifice se exprimă în respectarea fondului științific al temelor cuprinse în programă și manualul școlar, nefăcînd nici un rabat de la aceste prevederi.

Cerințele metodice presupun ca fișele să țină cont de nivelul de cunoștințe al elevilor, succesiunea logică și accesibilitatea cunoștințelor. Ele trebuie să fie unitare, adecvate scopului și tipului de lecție, să permită manifestarea personalității elevului și posibilitatea profesorului de a interveni în desfășurarea activității atît frontal cît și individual cu promptitudine și fără perturbații.

Cerințele psihologice care, se impun fișelor de lucru sînt dependente de motivație și posibilități de evaluare ce nu se țin în secret față de elevi.

2. Tipologia fișelor de lucru.

Fișele de lucru, care se prezintă sub formă de scheme, sau schițe incomplete, tabele, spații goale, părți din instalații, întrebări (care urmează să fie completate de elevi), pot avea diferite destinații:

— pentru dobîndire de noi cunoștințe;

— de consolidare a cunoștințelor studiate (însoțite și de experiențe de laborator);

— de verificare (de control) a cunoștințelor; a capacității de generalizare și abstractizare; a posibilităților de aplicare a cunoștințelor studiate.

3. Metodica folosirii fișelor de lucru.

Desfășurarea activității didactice (a lecțiilor) pe baza fișelor de lucru fiind o activitate relativ nouă, nu este încă suficient tratată în literatura de specialitate, fapt pentru care profesorul care practică acest nou sistem de lucru, trebuie ca pe baza analogiilor cu alte procedee și a intuiției, să stabilească modul de utilizare a acestor fișe în lecție. Și pentrucă metodica folosirii fișelor este o problemă mai simplă decît elaborarea, validarea și evaluarea activității și cunoștințelor elevilor ne vom opri enunțiativ asupra unor chestiuni de ordin metodic:

— Familiarizarea claselor cu metodica dobîndirii de noi cunoștințe prin problematizare;

— Efectuarea unor verificări atît orale cît și scrise în același cadru problematizat;

— Introducerea succesivă a sistemului muncii cu fișe (se trece de la folosirea fișei ca mijloc de verificare și consolidare la fișa de însușire a unor noi cunoștințe);

— Cultivarea cu consecvență a independenței, curiozității, dorinței de a descoperi prin forțe proprii paralel cu stimularea celor mai modeste progrese realizate;

— Aplicarea conexiunii inverse etapic sau final și pe cît posibil cu participarea elevilor ca principal mijloc de antrenare în procesul de învățămînt.

Din modesta experienţă a aplicării fişelor de lucru am constatat că acestea :

— stimulează efortul de învăţare din partea elevilor punînd în valoare resursele inactivilor şi anonimilor din lecţiile clasice ;

— dezvoltă imaginaţia, invită la căutări, la găsirea explicaţiei, stimulează gîndirea şi ascute spiritul de observaţie.

— schimbă clasicul dialog profesor-elev, dîndu-i noi dimensiuni şi sensuri, obligîndu-i pe amîndoi la acceptarea şi chiar elaborarea unei noi tehnologii didactice.

Sperăm că cele afirmate pînă aici să fie atestate de prezentarea fişelor ce exemplifică acest gen de activitate.

Fişa de lucru 1 — *consolidarea cunoştinţelor*

Anul I

1. Identificaţi substanţele din eprubetele 1, 2, 3, precizînd care conţine acid şi care bază, folosindu-vă de turnesol şi fenolftaleină ca indicatori : 1. ... 2. ... ; 3. ....

.....

2. Verificaţi practic reacţia dintre aluminiu şi acid clorhidric. Scrieţi ecuaţia acestei reacţii şi a celor care s-ar petrece între fer şi acid clorhidric sau fer şi acid sulfuric.

.....

3. Demonstraţi prin două experienţe că acidul clorhidric este mai tare decît acidul acetic.

.....

Cum explicaţi structural ionizarea HCl în soluţie apoasă :

4. Obţineţi hidroxid de magneziu şi acid sulfuros cu ajutorul substanţelor existente la mese (Mg, S, H_2O) identificînd produşii finali.

Mg + ——— $Mg(OH)_2$

——— H_2SO_3

Dacă $Cu(OH)_2$ nu se poate obţine în mod asemănător la ce procedeu veţi recurge ?

.....

5. Efectuaţi o reacţie de neutralizare şi scrieţi ecuaţia reacţiei acid-bază în soluţie apoasă.

.....

6. *Concluzii* : Categorisiţi substanţele întîlnite în reacţiile efectuate practic sau discutate teoretic şi denumiţi-le.

Oxizi	Baze	Acizi	Săruri

Fișa de lucru 2 — *Dobîndire de noi cunoștințe*

Anul I

Întrebare-problemă: Ce transformări se produc cu ionii unui electrolit la trecerea curentului electric.

1. Redați grafic ionii care se găsesc în soluția de $CuCl_2$ din vasul de mai jos folosind două creioane colorate.

2. Dacă introducem în același vas, A, doi electrozi pe care îi legăm la o sursă de curent continuu, ce credeți că se va petrece cu ionii? Cum îi veți reda în vasul A? Ce denumiri vor primi electrozii? Dar ionii?

3. Ce transformări suportă aici ionii? (la electrozi). Urmăriți cu atenție electroliza $CuCl_2$ executată demonstrativ la masa profesorului.

4. Imaginați-vă o schemă care să redea transformările ionilor la cei doi electrozi (aplicați și fenomenul redox cunoscut).

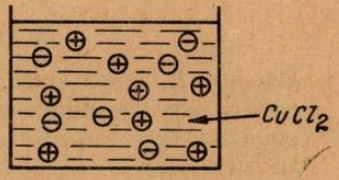
5. Pentru confirmări și concluzii se vizionează secvențele din filmul „Electroliza și aplicațiile ei".

6. Ce este în esență electroliza? Care sînt cele două laturi ale acestui proces?

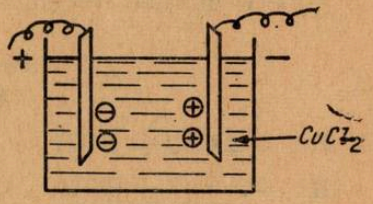
Rezolvarea fișei nr. 2

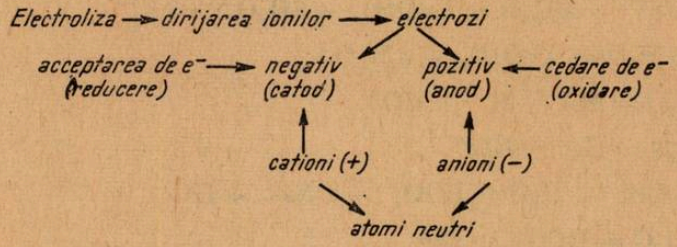
Electroliza

$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2\,Cl^-$



$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2\,Cl^-$





$$K \mid Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \downarrow \text{ (reducere)}$$

$$A \mid 2Cl^- - 2e^- \rightarrow 2Cl \mid :\ddot{Cl}\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \rightarrow Cl_2 \rightarrow \text{(oxidare)}$$

sărurilor.

Hidros =
Lysis = descompunere
— Definiţi singuri acest tip nou de reacţie.
— Cîte feluri de săruri pot exista avînd în vedere tăria acizilor şi a bazelor din care provin? Daţi cîteva exemple.

.....

— Modelul de hidroliză pentru un anume caz :

$$BA + 2\,H_2O \rightleftarrows BOH + A^- + H_3O^+$$

$$B^+ + 2H_2O \rightleftarrows BOH + H_3O^+$$

Identificaţi teoretic despre ce caz este vorba (ce caracter are soluţia acestei sări?).

.....

Alegeţi o sare ce se află la masă şi (care corespunde acestui caz general) verificaţi practic folosind indicatorii universali, dacă alegerea a fost corectă. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor pentru sarea respectivă (aleasă), orientîndu-vă după modelul dat.

.....

— Propuneţi dvs. celelalte modele de hidroliză pentru cazurile pomenite :

2. 2.

3. 3.

— Căutaţi la mese şi folosiţi pentru verificarea fenomenului alte două săruri care se încadrează în cazurile discutate. Ce pH aţi descoperit, ce caracter chimic aţi identificat (folosiţi indicatori obişnuiţi şi universali).

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor în dreptul modelelor respective.

Rezolvarea fişei nr. 3
Hidroliza sărurilor

1. $BA + 2\,H_2O \rightleftharpoons BOH + A^- + H_3O^+$

   $B^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons BOH + H_3O^+$

   $Al^{3+} + 3\,Cl^- + 6H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H_3O^+ + 3\,Cl^-$

   $Al^{3+} + 6\,H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3\,H_3O^+$

2. $BA + H_2O \rightleftharpoons HA + B^+ + HO^-$

   $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + HO^-$

   $2\,Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + 2\,Na^+ + HO^-$

   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^-$

3. $BA + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$

   $CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - COOH + NH_4OH$

Fişa individuală de lucru 4
Anul II

1. Indicaţi formulele de structură care se pot scrie pentru molecula de HNO_3 pe baza formulei moleculare şi aplicînd cunoştinţele ce le aveţi în acest domeniu.

HNO_3 $\dot{N}:$ N N N

conform teoriei electronice — conform teoriei rezonanţei.

2. Cunoscînd că procedeul de obţinere în industrie a HNO_3 este oxidarea NH_3, scrieţi ecuaţiile reacţiilor care duc de la NH_3 la HNO_3 (unde se impune, aplicaţi şi fenomenul redox).

a) . . . . . .

b) . . . . . .

c) . . . . . .

d) . . . . . .

e) . . . . . .

3. Notaţi pe fişă cîteva proprietăţi fizice ale HNO_3, care le puteţi observa şi verifica practic (la mese se găsesc flacoanele cu acid).

4. Caracterul chimic . . . . . al HNO_3 întîlnit şi la un alt acid important studiat, se verifică prin următoarele reacţii mai importante pe care trebuie să le completaţi.

Acidul „a"	Acidul HNO_3
a) oxidează	$HNO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 +$ . . . .
. . . . . $+ S$	$HNO_3 + S$
. . . . . $+ P_4$	$HNO_3 + P$
. . . . . $+ C$	$HNO_3 + C$
b) *oxidează*	
. . . . . $+ Cu$	
. . . . . $+ Zn$	

6. Verificaţi practic proprietăţile chimice comune şi altor acizi folosind HNO_3 şi substanţele ce le aveţi la mese (notaţi observaţiile).

a) . . . . . .

b) . . . . . .

c) . . . . . .

d) . . . . . .

Fişa individuală de lucru 5
Anul III

1. *Se dau* metalele tranziţionale „x" şi „y". Metalul „x" se găseşte în sistemul periodic în perioada IV-a şi în aceeaşi grupă cu „y", iar metalul „y" are $Z = 80$.

Se cere: structura electronică a celor două metale tranziționale și *Z* pentru metalul „y", denumirea lor; locul în sistemul periodic pentru metalul „y"; valența celor două metale conform teoriei electronice;

2. Care este locul metalului „x" în seria tensiunilor electrochimice în comparație cu un metal studiat anterior. Acest metal formează cu primul un aliaj utilizat printre altele la fabricarea de aparate pentru măsură și control. Se cere să montați o experiență, folosind substanțele ce le aveți la mese pentru a demonstra activitatea chimică a zincului față de metalul propus a fi descoperit.
3. Recepționarea mesajului.
4. Prezentarea rezultatelor activității desfășurate înainte de mesaj.
5. Rezolvați teoretic și practic următorul exercițiu și răspundeți la întrebările puse.

$a + O_2 \rightarrow b + SO_2$
$b + c \rightarrow d + CO$
$d + HCl \rightarrow e + H_2$
$e + KOH \rightarrow f + g$
$f + HCl \rightarrow e + H_2O$
$f + KOH \rightarrow M^1\,[d(OH)_3]$

Precizați ce caracter chimic verifică ultimele două reacții.

6. *Metalurgia Zincului.*

A B
↘ ↙
Zn O
| +b
↓ +c
Zinc brut
↓
Zinc pur.

a) Înlocuiți literele prin formule și redați procesele chimice care au loc.

b) Precizați care este cea mai rentabilă metodă folosită pentru obținerea metalului din oxizi.

7. Ce reacții caracteristice dă zincul în comparație cu metalele din grupa II-a principală și ce compuși mai importanți formează; verificați practic hidroliza $ZnCl_2$.

Fișa individuală de lucru 6 — *Dobîndire de noi cunoștințe*

1. Deduceți seria de omologi la alchine din alchene, iar acestea din alcani. Denumiți fiecare termen din cei trei obținuți adăugînd sufixul corespunzător.
Formula generală (se deduce ușor).

.....

2. Identificați prin comparație cu alchenele tipul de hibridizare caracteristic alchinelor. Care va fi structura triplei legături explicată prin prisma hibridizării? Ce tipuri de hibridizări ați întîlnit la metan? Dar la etenă? Ce tip va fi la acetilenă?
3. Fenomenul de izomerie. Cîte tipuri se aplică aici? Dați exemple — denumiți.
4. Metode de obținere a primului termen: *industrial* (secvențe de film la Ișalnița și Borzești), *în laborator* (elevii prepară acetilenă din carbid și apă).
5. *Proprietăți.* Care este tipul de reacție specific legăturii nesaturate (triple)? Cum vă imaginați mecanismul acestor reacții avînd în

vedere gradul de nesaturare mai mare? Încercați și exemplificați asemenea reacții, prin analogie cu ce ați învățat.

6. Utilizări ale primului termen.

Fișa de control 7
Anul III

	HIDROGEN	OZON	ACID CLORHIDRIC
PROPENA			
IZOBUTENA			
BUTADIENA			
ACETILENA			

Fișa de control 8
Anul III (și rezolvarea)

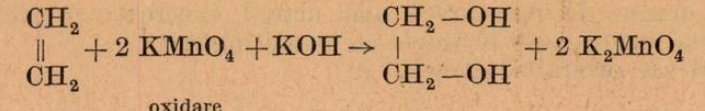
Dați exemple pentru reacții de *ardere*, *adiție*, *substituție*, și numiți tipurile de reacții din ecuațiile chimice de mai jos:

1. *ARDERE.* Alcani, alchene, aromate.
2. *ADIȚIE.* Alchene, alchine, aromate.
3. *SUBSTITUȚIE.* Alcani, alchine, aromate.

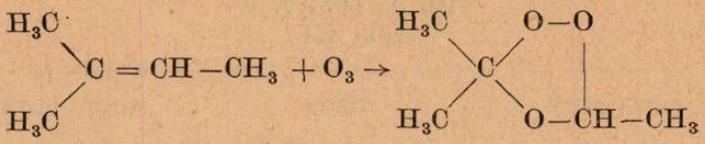
$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[\text{deshidratare}]{-H_2O} H_2C=CH_2;\quad CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{dehidrogenare}]{-H_2} CH_3-HC=CH_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{cracare}]{} CH_4 + H_2C=CH_2;\quad CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow[-HCl]{NaOH} \underset{\displaystyle H_3C}{\overset{\displaystyle H_3C}{\diagdown\!\!\diagup}}C=CH_2$$

eliminare de hidracizi



oxidare

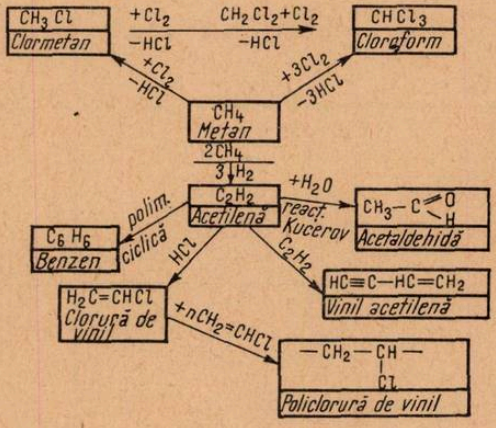


ozonizare

Fisa de control 9 — Anul III

(*Rezolvarea ei*)

Numiţi substanţele de mai jos, încercînd să realizaţi prin trasare de săgeţi, schema legăturilor logice dintre ele, precum şi reacţiile prin are se pot lega.



TRANSFER DE MASĂ LA INTERFEŢE

Asistentă *MARIA POPESCU**, Bucureşti

1. Generalităţi

Fenomenele de transfer de masă sînt aplicate cu multă eficacitate în scopul îmbunătăţirii indicilor economici şi de calitate ai unor produse din industria chimică, petrochimică, alimentară, de medicamente, în rezolvarea unor probleme de importanţă vitală ca poluarea aerului şi a apei. Principalele fenomene de transfer de masă sînt : adsorbţia, absorbţia şi chemosorbţia.

Absorbţia este de fapt sorbţia unui fluid (absorbat) de către întreaga masă a unui lichid sau solid (absorbant) prin suprafaţa de separaţie între

---

* Inst. de Construcţii.

faze. Absorbantul trebuie să fie o fază mai condensată decît absorbatul. Procesul invers absorbției este desorbția sau stiparea.

Adsorbția este un proces de sorbție prin care un component aflat în fază fluidă (adsorbat) este reținut pe suprafața unui component solid sau lichid (adsorbant).

Absorbția poate fi de 2 feluri în funcție de natura forțelor de interacțiune ce se stabilesc între moleculele absorbatului și absorbantului:

a) absorbție fizică unde legăturile ce se stabilesc sînt slabe — legături fizice (Van der Waals, legături de hidrogen, legături dipol-dipol etc.), procesul fiind reversibil și condiționat de solubilitatea absorbantului;

b) absorbție chimică sau chemosorbție cînd între particulele celor 2 faze aflate în contact au loc reacții chimice ceea ce presupune redistribuirea electronilor, formarea de noi particule în sistem, de aceea de cele mai multe ori chemosorbția este ireversibilă.

Absorbția fizică este însoțită de degajare de căldură care este alcătuită din căldura de dizolvare și căldura de amestecare. Dacă concentrația componentului solubil este mică și diluția mare, absorbția poate fi considerată izotermă; în caz contrar trebuie să se ia în considerație și influența efectului termic asupra datelor de echilibru. În cazul chemosorbției cantitatea de căldură degajată este sporită de căldura de reacție. În practică se crează condiții de lucru astfel încît procesele să fie cît mai apropiate de cele izoterme. Absorbția este utilizată pentru separarea componentelor unui amestec gazos folosind absorbanți adecvați în care ele se dizolvă preferențial și procedînd apoi la desorbție, purificarea unor gaze conținînd impurități care le fac necorespunzătoare utilizării ca materii prime în sinteze chimice sau a unor substanțe toxice, inflamabile, rău mirositoare care dăunează astfel calității produsului.

Adsorbția poate fi și ea fizică sau chimică. Este necesar să se facă distincție între adsorbția fizică și dizolvarea gazelor, a lichidelor sau a vaporilor în solide, caz în care absorbitul pătrunde în structura internă a solidului intrînd în sfera de acțiune a forțelor de atracție dintre particule formînd cu el o soluție solidă.

Spre deosebire de acest ultim caz care este o absorbție, adsorbția este un fenomen în care acționează numai forțele de la interfața de separație fără a fi modificate interacțiunile dintre moleculele masei solidului sau starea de agregare a acestuia.

Un exemplu tipic de formare a unei soluții solide îl constituie absorbția vaporilor de apă pe $CaCl_2$ care conduce la formarea unui hidrat avînd la saturație formula $CaCl_2.H_2O$. După saturație orice exces de apă va provoca dizolvarea $CaCl_2$ cu formarea unei soluții lichide și deci modificarea stării de agregare a solidului.

Cauza fenomenelor de suprafață este în strînsă legătură cu caracteristicile interfeței care separă cele 2 faze. Întrucît pentru particulele din stratul de suprafață al fazei mai condensate, forțele de atracție interparticule nu se echilibrează, ele fiind atrase mai mult către particulele din stratul interior decît de puținele particule din faza fluidă în planul de separație al celor 2 medii, suprafața este sediul unui cîmp de forțe necompensate (fig. 1).

Natura forțelor de atracție interparticule poate fi variată, dependentă de natura particulelor. Aceste forțe se notează cu γ și se exprimă

de obicei în dyn/cm². În afara acestor forţe de atracţie dintre particule de acelaşi fel, la punerea în contact a 2 faze apar forţe de atracţie şi între particulele adiacente suprafeţei de separaţie şi care au sens opus forţelor γ.

Acestea se numesc forţe de dispersie (forţe London) şi se notează cu γ^d. Fiecare fază exercită asupra celeilalte forţe de dispersie γ_1^d şi γ_2^d iar efectul lor combinat poate fi exprimat ca media lor geometrică $\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$, energia de atracţie dintre cele 2 straturi monomoleculare de la interfaţă fiind egală cu $2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$.

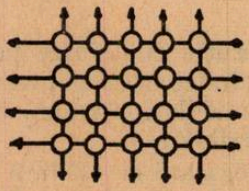


Fig. 1 — Existenţa forţelor de suprafaţă necompensate

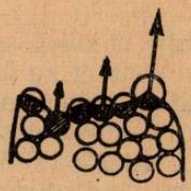


Fig. 2 — Reprezentarea schematică a energiei libere la suprafaţa unui solid.

Tensiunea superficială pentru faza întîi va fi egală cu diferenţa $\gamma_1 - \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$ iar pentru a doua cu $\gamma_2 - \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$. Energia liberă la interfaţa fazelor $\gamma_{1.2}$ va fi dată de suma acestor mărimi: $\gamma_{1.2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$ (dyn/cm²).

Această energie liberă este proporţională cu mărimea suprafeţei: $W = \sigma . S$ unde S este suprafaţa liberă;

σ = coeficient de proporţionalitate numit tensiune superficială (pentru lichide) sau tensiune de suprafaţă (pentru solide). Această energie acumulată la limita fazelor la temperatură şi presiune constantă se numeşte entalpie liberă de suprafaţă.

Din consideraţii termodinamice rezultă că entalpia liberă de suprafaţă, a unui sistem tinde să se micşoreze. Micşorarea se realizează fie prin micşorarea stratului superficial (S) datorită forţelor tensiunii de suprafaţă fie prin micşorarea tensiunii de suprafaţă. O dovadă practică a existenţei tensiunii de suprafaţă este că lichidul în cantitate mică tinde să ia formă sferică (suprafaţă minimă) ceea ce explică dece picături mici de lichid devin sfere în gaz (picături de ploaie, ceaţă).

Tensiunea superficială poate fi micşorată prin adaosul unor substanţe numite tensioactive ceea ce prezintă o importanţă practică în liofilizarea şi liofobizarea suprafeţelor.

2. Adsorbţia

Fenomenele de adsorbţie pot fi interpretate judicios numai pe baza cunoaşterii naturii suprafeţelor adsorbante.

Adsorbanţii se folosesc de regulă sub formă solidă şi se caracterizează prin suprafeţe specifice mari prin aceasta înţelegîndu-se rapoarte mari între suprafaţa reală de contact cu mediu exterior şi masa solidului.

Pentru adsorbanți industriali suprafața de adsorbție variază între 200 și 1200 m^2/g solid. Spre deosebire de suprafața lichidelor, repartiția energiei de suprafață la solide nu este uniformă datorită rugozității suprafeței ceea ce face ca proprietățile particulelor de suprafață să depindă de poziția lor (fig. 2).

Partea haşurată reprezintă fracțiunea din cîmpul de forță compensat de cîmpurile de forță ale particulelor interioare ale solidului, iar partea nehaşurată reprezintă fracțiunea necompensată a cîmpului de forță.

Particulele situate în vîrfurile rugozităților suprafețelor au cel mai mare exces de energie liberă. Solidele adsorbante cu structură compactă și continuă în aparență au o structură internă poroasă și conțin cavități care comunică între ele cu exteriorul prin canale prin care este permis accesul moleculelor unei faze fluide. Suprafața lor specifică este mult mai mare mare decît cea geometrică și la determinarea ei trebuie să se țină seamă de toate neregularitățile cum și de cavitate și canale interne.

Suprafața reală de contact a solidelor se comportă ca un mediu cu trei dimensiuni, neomogen și anizotrop.

Suprafețele specifice exterioare ale adsorbanților se pot mări astfel:

a) măcinarea fină a solidelor compacte realizîndu-se un produs cu granule de ordinul a zeci de microni;

b) practicarea pe suprafață a unor șanțuri sau corodarea cu agenți corozivi potriviți (fabricarea unor catalizatori solizi);

c) precipitarea unor substanțe pe suport solid fibros și inert din punct de vedere chimic care intercalîndu-se între fibre va avea o suprafață specifică mare (catalizatorul de azbest platinat).

Mărirea suprafeței interioare se poate face astfel:

a) calcinarea moderată în absența aerului a unor substanțe organice fără a-și modifica dimensiunile. Prin îndepărtarea apei libere și adsorbite precum și a produselor volatile se obține o suprafață interioară a porilor foarte mare (obținerea cărbunelui activ din lemn);

b) uscarea unor geluri conduce la solide poroase (xerogeluri) cu o mică micșorare de volum (obținerea silicagelului, din gel de silice hidratată, calcinat la 700°);

c) calcinarea unor cristalohidrați sau a unor compuși anorganici disociabili termic (obținerea ipsosului, calcinarea calcarului);

d) atacarea aliajelor cu reactivi specifici unui metal (nichelul Raney se obține din aliajul Al—Ni atacat cu soluție NaOH).

În cadrul procesului de adsorbție, faza mai condensată fixează pe suprafața sa particule din faza fluidă formînd straturi de adsorbție de diferite grosimi începînd cu un strat monomolecular.

Adsorbția este influențată de temperatură, concentrație sau presiune (în cadrul adsorbției gazelor), natura fazelor, mărimea suprafeței de contact. Dacă se examinează variația cantității de substanță adsorbită în funcție de concentrație sau presiune se constată că la concentrații (presiuni) mici, cantitatea de substanță adsorbită crește puternic atingînd o limită maximă ce corespunde unei anumite grosimi a stratului adsorbit care este în măsură să compenseze forțele libere ale particulelor de la suprafața adsorbantului.

Izotermele de adsorbţie sînt arce de parabolă (fig. 3) exprimate matematic de Langmuir prin relaţia :

$$V = V_m \frac{pb}{1 + pb}$$

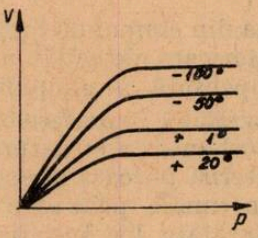


Fig. 3. — Izoterme de adsorbţie.

b = constantă dependentă de natura sistemului;
p = presiunea parţială a componentului adsorbit;
V_m = volumul de substanţă adsorbită la echilibru în strat monomolecular;
V = cantitatea de adsorbat exprimată în unităţi de volum.

3. Absorbţia

Sorbţia fluidului în acest caz se face de către întreaga masă de absorbant prin suprafaţa de separaţie dintre faze.

Ex. dizolvarea oxigenului în apă, dizolvarea atomică a hidrogenului în platină.

Absorbţia unui gaz de către solid este denumită ocluziune. Unele solide oclud volume de gaze (raportate în condiţii normale) de sute de ori mai mare decît volumul lor propriu. Astfel negru de platină oclude cîteva sute de volume de O_2, paladiu absoarbe un volum de hidrogen de 1000—3000 de ori mai mare decît volumul propriu al paladiului.

S-au obţinut rezultate bune şi foarte bune în industrie la absorbţia SO_2, CO_2, NH_3, HCl în apă, CO_2 în soluţie de carbonaţi şi hidroxizi alcalini, absorbţia vaporilor de apă în H_2SO_4 etc.

Natura absorbantului trebuie aleasă în funcţie de selectivitatea lui, Dizolvanţii polari absorb selectiv gaze cu caracter polar. În cazul chemosorbţiei este necesară studierea reacţiilor chimice care au loc deoarece pentru recuperare (dacă este necesară) reacţia trebuie să fie reversibilă

4. Chemosorbţia este o adsorbţie sau absorbţie fizică însoţită de o reacţie chimică cu formare de compuşi chimici la suprafaţă.

În cadrul chemosorbţiei, substanţa chemosorbită nu se mai comportă ca un lichid bidimensional, particulele fiind legate de chemosorbant prin legături chimice. Particulele sînt fixate în poziţii bine determinate ceea ce poate explica mecanismul otrăvirii catalizatorilor cu anumite substanţe. Datorită legăturilor puternice ce se formează între cele 2 faze se reduce considerabil caracterul reversibil al procesului.

Chemosorbţia este un proces selectiv astfel oxigenul se chemosoarbe bine pe cărbune activ (sau wolfram) dar nu se chemosoarbe pe SiO_2. Stratul chemosorbit este format dintr-un singur plan de particule şi este independent de presiunea gazului chemosorbit sau concentraţia soluţiei.

REACȚII DE FUZIUNE

Șef de lucrări Dr. *D. SINITEAN* *, Timișoara

1. Introducere

Reacțiile de fuziune sînt reacții termonucleare (de sinteză) a nucleelor atomice mai ușoare generînd nuclee mai grele, desfășurate la temperaturi extrem de înalte (de ordinul zecilor și sutelor de milioane de grade), însoțite de o eliberare de energie imensă. Aceste reacții joacă un rol extrem de important atît în evoluția cosmosului cît și în evoluția viitoare a civilizației omenești întrucît, prin realizarea lor, devine disponibilă energia de fuziune.

2. Condițiile de amorsare a reacțiilor de fuziune.

Pentru a putea amorsa reacțiile de fuziune este necesară îndeplinirea unor condiții.

1. Prima, constă în aceea de a transmite nucleelor care fuzionează energii cinetice considerabile (10 —100 keV, după cum reiese din fig. 2; 1 eV —1,16.10^4 °K) pentru a putea învinge forțele electrostatice de repulsie: nucleele au sarcini de același semn (pozitive) și nu pot învinge această „barieră coulombiană" decît pe seama energiei lor cinetice; învingînd această barieră, nucleele pot fuziona într-unul singur întrucît, acum, forțele nucleare au devenit preponderente. Deci, pentru a provoca o reacție de fuziune este necesar să aducem gazul la temperaturi de zeci sau sute de milioane de grade; ori, la asemenea temperaturi, orice substanță din univers se găsește în cea de a patra stare de agregare a materiei — plasma (= un amestec de electroni și nuclee libere pozitive, în ansamblu, cvasineutru).

2. Întrucît particulele plasmei au dimensiuni extrem de reduse (de ordinul 10^{-13} cm), ciocnirile din plasmă (deci, viteza de reacție termonucleară) vor fi foarte reduse; de aceea, ar trebui să existe o concentrație mare de particule.

În plasmele naturale, acolo unde pot avea loc reacții de fuziune, această condiție este realizată. De exemplu [5 —7], plasma din interiorul stelelor are concentrația $n = 10^{22} - 10^{25}$ particule·cm^{-3}, în timp ce, în plasma coroanei solare, $n = 10^4 - 10^8$ particule·cm^{-3}.

În plasmele de laborator, în mod obișnuit, se lucrează cu densități extrem de reduse. Dacă aceste plasme s-ar aduce la temperaturi de zeci sau sute de milioane de grade, atunci, din cauza presiunii enorme, n-ar exista un recipient capabil să mențină astfel de plasme. De exemplu, o cantitate de hidrogen, aflat inițial în condiții normale de presiune și temperatură, dacă se încălzește la 10^8 °K, la volum constant, va avea presiunea:

$$P=(n_p+n_e)\,kT=9{,}6.10^{19}.1{,}38.10^{-8}=1{,}33.10^{12}\ \text{dyn. cm}^{-3}\simeq 1{,}35.10^6\ \text{atm}$$

Deci, o veritabilă explozie! Aceasta înseamnă că trebuie să reducem densitatea particulelor la nivelul celor mai înaintate viduri utilizate în laborator. Cu toate acestea, pentru amorsarea reacțiilor de fuziune și în laborator, se realizează densitatea $n = 10^{14} - 10^{16}$ particule. cm^{-3}, „în-

* Univ. Timișoara, Fac. de Fizică.

grămădind" plasma într-un „vas" magnetic; altfel spus, confinînd magnetic plasma. (Se spune că o plasmă este confinată cînd ocupă o anumită regiune închisă a spaţiului; în afara acestei regiuni, presiunea plasmei este nulă). De aceea, în laborator, pentru amorsarea reacţiilor de fuziune, trebuie să avem satisfăcut aşa-numitul criteriu Lawson [1—4], [16]: $n\tau \geqslant A$, particule. cm^{-3}. s., unde n este densitatea plasmei, τ — timpul de confinare a plasmei şi A — o constantă care depinde de compoziţia combustibilului nuclear utilizat; de exemplu, pentru plasma de deuteriu-tritiu, $A = 10^{16}$, în timp ce, pentru plasma de deuteriu-deuteriu, $A = 10^{14}$. Deci, ori mărim densitatea plasmei n, ori creştem timpul de confinare τ al ei. Cum, însă, este extrem de dificil să se menţină plasma timp îndelungat într-o stare stabilă (din cauza instabilităţilor ei) este preferabil să se mărească densitatea.

3. Reacţii de fuziune în natură.

Azi, astrofizicienii au ajuns la un consens general privind dezvoltarea metagalaxiei, admiţînd că mediul interstelar turbulent, în starea iniţială, era constituit, în majoritate, din atomi de hidrogen cu urme slabe de atomi de litiu, beriliu şi bor, caracterizat printr-o temperatură scăzută. Însă, odată cu pornirea procesului de formare a stelelor gigante, a început să aibă loc şi o contracţie adiabatică a mediului interstelar, însoţită de o creştere a temperaturii în interiorul stelelor pînă la cca. 10^6 °K, amorsîndu-se astfel, primele reacţii de fuziune, cunoscute sub numele de ciclul protonic [4, 5, 11]:

$$\rightarrow {}_1^1H + {}_1^1H \rightarrow {}_1^2D + \beta + 9MeV \text{ se desfăşoară în } 14.10^9 \text{ ani} \quad (1)$$

$$\downarrow$$

$${}_1^2D + {}_1^1H \rightarrow {}_2^3He + \gamma + 5{,}5 \text{ MeV} \quad ,, \quad ,, \text{ 6 sec.} \quad (2)$$

$$\downarrow$$

$${}_2^3He + {}_2^3He \rightarrow {}_2^4He + 2{}_1^1H + 2{,}8MeV \quad ,, \quad ,, \ 10^6 \text{ani} \quad (3)$$

(În timpul formării stelelor gigant, pe lîngă aceste reacţii de fuziune, mai are loc şi consumul atomilor de litiu, beriliu şi bor).

Ca urmare, temperatura stelelor s-a ridicat pînă la 5.10^6 °K, suficientă pentru a declanşa cu violenţă ciclul protonic, soldat cu o masivă transformare a hidrogenului în heliu, eliberînd o enormă cantitate de energie: o masivă transformare a hidrogenului în heliu, eliberînd o enormă cantitate de energie:

$$4{}_1^1H \rightarrow {}_2^4He + 2{}_1^1H + \text{energie} \quad (4)$$

care permite stelei să-şi menţină luminozitatea sa pe perioada de la cîteva milioane de ani (stele de tip O) la cîteva miliarde de ani (stele de tipul Soarelui).

Consumîndu-se cea mai mare parte de hidrogen din masa stelei (ritmul ciclului protonic s-a diminuat), a urmat o nouă contracţie foarte intensă a stelei care a dus, din nou, la o nouă creştere a temperaturii ei, de ordinul $100—200.10^6$ °K, ceea ce permite declanşarea unor noi serii de reacţii de fuziune (acum între atomii de ${}_2^4He$), ducînd la formarea carbonului ${}_6^{12}C$, oxigenului ${}_8^{16}O$ şi a neonului ${}_{10}^{20}Ne$, precum şi a stărilor intermediare în care se găsesc toate aceste trei elemente.

La temperaturi suficient de ridicate, cca. 5.10^9 °K, posibile în centrul stelelor şi $n = 10^4 - 10^6$ part. cm^{-3}, se amorsează reacţii de fuziune între nucleele de carbon, oxigen şi neon formate, ajungîndu-se, astfel, la sinteza elementelor din ce în ce mai grele, ca de exemplu, ^{56}Fe etc.

În intervalul de temperatură $100 - 200.10^6$ °K pînă la 5.10^9 °K, unele stele, formate în prima generaţie din masa iniţială, expulzează plasmă sau chiar explodează, ejectînd plasmă în mediul interstelar (de exemplu, novele şi supranovele); deci ,are loc o îmbogăţire a mediului interstelar cu elemente mai grele, carbon, oxigen şi neon.

Dacă, acum, are loc o altă condensare a mediului interstelar cu această compoziţie, se naşte, din nou, o altă generaţie de stele. Acestea, pe lîngă mult hidrogen, au în compoziţia lor şi elemente mai grele : carbon, oxigen şi neon. În astfel de stele temperaturile sînt de ordinul $15 - 20.10^6$ °K, ceea ce permite o nouă serie de reacţii de fuziune, cunoscute sub numele de ciclul carbon-azot (sau ciclul Bethe) [11]:

$$^{12}_{6}C + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{13}_{7}N + \beta + \gamma \quad \text{se desfăşoară în } 13.10^6 \text{ ani} \qquad (5)$$

$$^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{6}C + \beta + \nu \quad " \quad " \quad " \quad 7 \text{ minute} \qquad (6)$$

$$^{13}_{6}C + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{14}_{7}N + \gamma \quad " \quad " \quad " \quad 2{,}7.10^6 \text{ ani} \qquad (7)$$

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{15}_{8}O + \gamma \quad " \quad " \quad " \quad 320.10^6 \text{ ani} \qquad (8)$$

$$^{15}_{8}O \rightarrow {}^{15}_{7}N + \beta + \nu \quad " \quad " \quad " \quad 82 \text{ secunde} \qquad (9)$$

$$^{15}_{7}N + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \quad " \quad " \quad " \quad 1{,}1.10^5 \text{ ani} \qquad (10)$$

Notăm că la realizarea ciclurilor protonice şi carbon-azot se pun în libertate particulele β (pozitron $= {}^{0}_{+1}e$) şi ν (neutrino) iar excesul de energie se pune în evidenţă fie prin radiaţia electromagnetică γ, fie prin eliberarea de energie de fuziune; ciclul carbon-azot eliberează, de fiecare dată, 4.10^{-5} ergi.

Azi, într-un consens general, se admite că sursa energetică a Soarelui şi a stelelor se datoreşte reacţiilor de fuziune; în centrul lui, eficienţa cea mai mare o are ciclul protonic, în timp ce, în stelele cele mai strălucitoare şi mai mari, eficienţa maximă revine ciclului carbon-azot. În orice caz, ambele tipuri de reacţii se realizează cu acelaşi rezultat : eliberarea enormă de energie şi apariţia heliului din patru atomi de hidrogen.

În general, în Soare, debitul energetic al reacţiilor de fuziune este de $2\ erg.g^{-1}s^{-1}$. Acesta, evident, pare a fi mic! Cum, însă în spatele fiecărui cm^2 din suprafaţa Soarelui se află 33.10^3 tone de masă, care contribuie la energia radiată, şi dacă ţinem cont că temperatura suprafeţei Soarelui este de cca. 5750 °K, atunci ne explicăm uşor cum de el poate emite, de milioane de ani, enorma energie de $3{,}8 \cdot 10^{23}$ kW, în fiecare secundă.

4. Reacţii de fuziune în laborator

Reacţii de fuziune pot fi realizate şi pe Pămînt, în laborator. La baza reacţiilor de fuziune din Soare şi stele a stat hidrogenul

natural care constituia 55% din masa sa, apoi heliul, căruia îi revenea 44% şi, în fine, alte elemente, în proporţie de 1%. Care va fi combustibilul nuclear în reacţiile de fuziune din laborator?

Elementele atomice fuzionabile cele mai indicate pentru realizarea optimă a unei fuziuni termonucleare şi în laborator, le putem identifica uşor, dacă avem în vedere modul cum este distribuită energia de legătură E_n [16] dintre nucleonii diferitelor nuclee atomice de masă MA (fig. 1). Remarcăm din acest grafic că, cantitatea cea mai mare de energie nucleară o putem extrage din elementele extreme, fie prin fisiune — pentru elementele cele mai grele — fie prin fuziune — pentru elementele cele mai uşoare. Însă, din punct de vedere energetic, evident, este mult mai rentabil să se obţină energie nucleară cu ajutorul reacţiilor de fuziune, iar drept combustibil nuclear (v. fig. 1) vor fi, atunci, izotopii grei ai hidrogenului — deuteriul ${}_1^2D$ şi tritiul ${}_1^3T$. Cum, însă, deuteriul (format probabil prin reacţia (1) în perioada de formare a Pământului), este doar a 1/6410 parte din hidrogenul natural, va trebui ca el să fie extras din apa de suprafaţă de pe Pământ(care este de cca. $4{,}5.10^{21}$ litri, ce conţine 10^{17} kg de deuteriu).

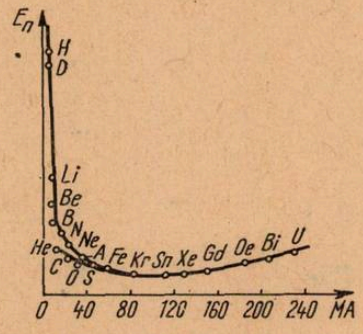


Fig. 1

Atunci, reacţiile de fuziune din laborator, care se desfăşoară mult mai rapid, vor fi [1—5, 13, 14]:

$$ {}_1^2D + {}_1^2D \rightarrow ({}_2^3T + 1{,}01\ \text{MeV}) + ({}_1^1H + 3{,}03\ \text{MeV}) \qquad (11) $$

$$ {}_1^2D + {}_1^2D \rightarrow ({}_2^3He + 0{,}82\ \text{MeV}) + ({}_0^1n + 2{,}5\ \text{MeV}) \qquad (12) $$

$$ {}_1^2D + {}_1^3T \rightarrow ({}_2^4He + 3{,}52\ \text{MeV}) + ({}_0^1n + 14{,}06\ \text{MeV}) \qquad (13) $$

$$ {}_1^2D + {}_2^3He \rightarrow ({}_2^4He + 3{,}67\ \text{MeV}) + ({}_1^1H + 14{,}67\ \text{MeV}) \qquad (14) $$

În reacţiile de fuziune (11)—(14), pe lîngă particulele încărcate — protoni ${}_1^1H$ şi particule α, ${}_2^4He$ — au apărut şi neutroni, ${}_0^1n$, foarte energetici, a căror energie poate fi extrasă şi utilizată.

Dintre reacţiile (11)—(14), cea mai favorabilă este aceea care are viteza de reacţie sau, altfel spus, secţiunea eficace de ciocnire, cea mai mare. Secţiunea eficace a acestor reacţii a fost determinată lăsînd un fascicul de ioni de deuteriu să treacă printr-o ţintă de apă grea sau deuteriu lichid; ea se calculează cu formula [1—5]:

$$ \sigma = \sigma_1 \frac{\beta^2}{E} e^{-\frac{\beta}{\sqrt{E}}} \qquad (15) $$

Aici, E este energia cinetică disponibilă în sistemul centrului de masă a două particule, exprimată în eV, iar σ_1 şi β au valorile : pentru reacţia D —D, $\beta = 1448$ şi $\sigma_1 = 0{,}14$ barni iar pentru reacţia D —T, $\beta = 1404$ şi $\sigma_1 = 11$ barni.

Reprezentînd grafic [16] secţiunea eficace σ (fig. 2), exprimată în barni (1 barn $= 10^{-24}$ cm^2) în funcţie de energia cinetică E_c a particulelor care participă la reacţie, exprimată în keV, găsim că cea mai favorabilă este reacţia (13), dintre D —T ($\sigma \cong 5$ barni). În consecinţă, combustibilul nuclear ideal îl constituie plasma de deuteriu şi tritiu. Însă, din păcate, tritiul nu există în natură ; fiind un element radioactiv, are timpul de înjumătăţire de cca. 12 ani. Dacă se decide să se utilizeze reacţia D —T, atunci va trebui găsit un mijloc pentru a regenera o parte din tritiul utilizat. Din fericire, acest lucru poate fi uşor realizat, graţie neutronilor foarte energetici, rezultaţi din reacţiile de fuziune, constituind, în acelaşi timp, un excelent mijloc de extracţie a energiei lor. Litiul sau beriliul permit, într-adevăr, de a produce preţiosul produs (al cărui preţ de producţie, prin separare izotopică, ajunge la cca. 10^7 franci kilogramul!). Reacţiile care conduc la regenerarea tritiului sînt [13 —16] :

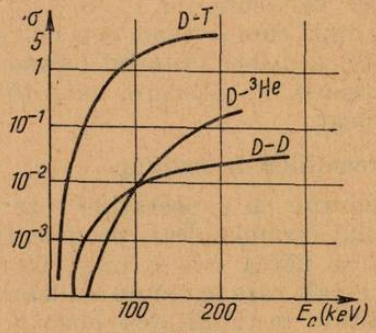


Fig. 2

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{T} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} - 2{,}5\ \mathrm{MeV} \qquad (16)$$

$$^{9}_{4}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} \qquad (17)$$

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{T} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 4{,}6\ \mathrm{MeV} \qquad (18)$$

Deci, pentru exploatarea energiei de fuziune, se pot utiliza izotopii litiului şi beriliului care absorb această energie şi regenerează tritiul folosit, apoi, din nou, ca combustibil nuclear. Energia de fuziune, disponibilă pentru utilizare, se găseşte, acum, sub formă de energie termică extrasă [14 —16], punînd în funcţie o turbină cu aburi iar aceasta — un generator electric care va furniza energia electrică, atît pentru utilizare cît şi, o parte, pentru alimentarea instalaţiei termonucleare respective.

5. Controlul reacţiilor de fuziune

Pentru prima dată, fuziunea nucleară *necontrolată* a fost realizată acum cca. 21 ani cu ocazia exploziei primei bombe termonucleare — bomba H ; după această dată, cercetările au continuat în ideea *controlului* reacţiilor de fuziune. După o perioadă cvasieuforică, dificultăţile întîlnite în controlul reacţiilor de fuziune au condus, la un moment dat, la o comutaţie dramatică : din expectaţii optimiste, în speranţe spulberate. Însă, un an mai tîrziu, datorită unor succese obţinute cu instalaţiile

termonucleare sovietice, un nou avînt de optimism rezonabil a început să sufle printre cercetătorii din toată lumea. Astfel, la ora actuală, sînt în lume cca. 180 instalaţii termonucleare controlate [8—16] (cca. 50 în URSS, 40 în SUA, 20 în Franţa, R.F. Germană, etc) de tipuri şi construcţii diferite : Tokamak, θ-pinch, Stellarator, maşini cu oglinzi magnetice, reactori cu fuziune prin laseri, etc. Pentru ca aceşti reactori cu fuziune să fie utili, este necesar să producă mult mai multă energie decît consum (plus energia pierdută sub diferite forme). În general, un reactor de fuziune cu plasmă de D—T, pentru ca să fie util, trebuie să aibă următoarele valori ai principalilor parametri ai plasmei : $T = 10$ keV, $n = 10^{15}$ particule. cm^{-3}, $\tau = 1$ secundă, presiunea plasmei = 32 atmosfere, etc. Practic, aceşti parametri, în diferite instalaţii termonucleare, au următoarele valori [8—16]: Tokamak T3 (Moscova, URSS), $T = 0{,}4$ keV, $n = 5.10^{13}$ particule.cm^{-3}, $\tau = 2.10^{-2}$ s, şi $n\tau = 10^{12}$ s.cm^{-3}; Tokamak (Princenton, USA) $T = 0{,}132$ keV, $n = 1{,}6.10^{13}$ particule.cm^{-3}, $\tau = 6.10^{-2}$ s şi $n\tau = 9{,}61.10^{11} \simeq 10^{12}$ cm^{-3} s; θ-pinch Scylla 4 (Los Alamos, USA) $T = 5$ keV, $n = 5.10^{16}$ particule.cm^{-3}, $\tau = 5$ μs, $n\tau = 2{,}5.10^{11}$ particule.cm^{-3} s; Stellarator-C (Princenton, USA) $T = 0{,}15$ keV, $n = 5.10^{12}$ particule.cm^{-3}, $\tau = 10^{-3}$s, $n\tau = 5.10^{9}$ particule.cm^{-3} s; etc. Deci, după cum se vede, deşi mai sînt necesare cca. 2 ordine de mărime pentru a satisface criteriul Lawson, familia „Tokamak"-urilor este cea mai apropiată de realizarea condiţiilor pentru funcţionarea unui reactor termonuclear.

6. Perspectivele reacţiilor de fuziune

Natural, în comparaţie cu expectaţiile roze iniţiale ale unei realizări rapide ale mileniului termonuclear, progresul în realizarea reacţiilor de fuziune controlate ar părea foarte mic; totuşi, acest progres este remarcabil! Cauza principală care se opune realizării unei reacţii de fuziune *autoîntreţinute* o constituie instabilitatea plasmei confinată (în prezent sînt cunoscute 35 instabilităţi!). Diferitele metode de soluţionare a problemei reacţiilor de fuziune controlate cunosc dificultăţi foarte diverse; totuşi, ingeniozitatea umană este nelimitată! De altfel, toţi cercetătorii din lume [2, 5, 8—16], profilaţi pe această problemă, converg într-o idee unanimă că, în jurul anului 2000, energia de fuziune va deveni competitivă şi realizată la scara industrială, deschizînd omenirii *era marilor energii*, a cărei utilizare va permite realizarea unor proiecte grandioase

BIBLIOGRAFIE

[1] *ARTIMOVICI, L. A.*: „Reacţii termonucleare dirijate", ed. teh. Bucureşti, 1964.
[2] *ARTSIMOVICH, L. A.*: „Nature", *239*, 18 (1972).
[3] *BADARAU, E., POPESCU, I.*: „Gaze ionizate" Ed. teh. Bucureşti, 1963; 1965.
[4] *BRATESCU, G.*: „Fizica plasmei", Ed. did. şi ped., Bucureşti 1970.
[5] *DELCROIX, J. L.*: „Physiques des Plasmas", Tome 1, Paris, Dunod, 1963; Tome 2, 1966.
[6] *DENISSE, J. F.*: *DELCROIX, J. L.*: „Théorie des ondes dans les plasmas" Paris, Dunod, 1961.
[7] *DEUTSCH, R. V.*: „Unde magnetohidrodinamice", Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti 1969.
[8] *KATOVITSA, G.*: „La Recherche", 1, 170 (1970).
[9] *JABLON, C.*: „La Recherche", *3*, 269 (1972).
[10] *LEPRINCE, P.*: „La Recherche", *2*, 866 (1971).
[11] * * *: „Din cuceririle secolului XX", Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1965.
[12] *NUCKOLLS, J., WOOD, L., THIESSEN, A.* and *ZIMMERAMAN, G.*: "Nature", *239*, 139 (1972)

[13] *POST, R. F.*: „Rev. Mod. Phys." *28*, 338 (1956).
[14] *POST, R. F.*: „Phys. Today", *26*, 31 (1973).
[15] *TUCK, J. L.*: „Nature", *233*, 593 (1971).
[16] *TUCK, J. L.*: „La Recherche", *3*, 857 (1972).

TRASAREA CURBELOR EMPIRICE

Dr. *IOAN TODORAN* *, Cluj

În cadrul anumitor probleme de cercetare ştiinţifică bazată pe activitatea practică (fizică, chimie, astronomie, biologie, medicină, etc), cercetătorul are la dispoziţia sa o serie de date experimentale pe care trebuie să le prelucreze şi să le interpreteze. În acest scop se folosesc metode matematice specifice fiecărui tip de problemă. Unele dintre aceste metode se bazează pe reprezentarea grafică a punctelor definite de datele experimentale şi fac uz de curba dusă printre punctele graficului respectiv. Asupra trasării unei astfel de curbe dorim să insistăm în cele ce urmează.

Să considerăm că pentru o serie de valori x_i ale variabilei independente, am determinat, experimental, seria de mărimi y_i. În modul acesta se obţine o curbă empirică, ale cărei puncte sînt afectate de erorile accidentale, specifice procedeului tehnic de obţinere a datelor respective.

Înainte de a utiliza datele experimentale în problemele pentru care acestea au fost obţinute, uneori este util să se traseze curba de variaţie a fenomenului respectiv printre punctele observate. Această operaţie se poate efectua pe cale grafică sau numerică iar curba astfel trasată să fie utilizată în locul punctelor observate.

Procedeul grafic de a trasa o curbă empirică este foarte comod deoarece pe graficul funcţiei respective se trasează curba cu mîna liberă în aşa fel încît deasupra şi dedesubtul acesteia să rămînă, pe cît posibil, acelaşi număr de puncte.

Avînd în vedere faptul că trasarea grafică a unei curbe empirice necesită uneori un grafic executat la scară foarte mare care este greu de mînuit, vom prezenta în cele ce urmează o metodă numerică pentru trasarea unei astfel de curbe. În acest caz numărul de puncte rămîne nemodificat iar influenţa erorilor accidentale se „reduce" într-o anumită măsură.

După aspectul funcţiei date, vom distinge două cazuri:

1) curba observată (curba empirică) are curbură mică, şi

2) curba respectivă are curbură mare.

1. Trasarea unei curbe empirice cu curbură mică

În cazul cînd, pe un anumit interval, datele experimentale indică prezenţa unei variaţii lineare sau a unei curbe de curbură mică, pe un subinterval destul de mic putem admite că fiecare trei puncte consecutive sînt situate pe o linie dreaptă. În acest caz, pentru $x \in (x_{i-1}, x_{i+1})$, putem scrie

$$\overline{y} = a_i x + b_i \qquad (1)$$

---

* Cercetător princ., Observatorul astronomic

unde a_i și b_i sînt două mărimi constante iar y reprezintă ordonata socotită pînă la dreapta presupusă că trece prin cele trei puncte observate. Prin urmare, ordonata $\bar{y}$ reprezintă o ordonată medie care este mai puțin influențată de erorile accidentale decît ordonatele observate.

În condițiile amintite mai sus, diferențele dintre ordonata empirică (observată), y, și ordonata medie $\bar{y}$ trebuie să fie de așa natură încît suma patratelor acestora să fie minimă, adică

$$f(a_i,\ b_i) = \sum_{j=1}^{3} (a_i\, x_{i,j} + b_i - y_{i,j})^2 = \text{minim} \tag{2}$$

unde i este numărul de ordine al unei secvențe de trei observații consecutive iar j reprezintă numărul de ordine al observațiilor din secvența i.

Ținînd seama de condițiile de minim ale unei funcții date, adică în cazul prezent

$$\frac{\partial f}{\partial a_i} = 0, \qquad \frac{\partial f}{\partial b_i} = 0 \tag{3}$$

putem determina mărimile a_i și b_i pe care le înlocuim în (1) și pentru un anumit x, rezultă ordonata medie. În acest scop, sistemul (3) se poate scrie

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j=1}^{3} (a_i\, x_{i,j} + b_i - y_{i,j}) &= 0 \\ \sum_{j=1}^{3} (a_i\, x_{i,j} + b_i - y_{i,j}) \cdot x_{i,j} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

sau

$$\left.\begin{aligned} 3b_i + a_i \sum_{j=1}^{3} x_{i,j} &= \sum_{j=1}^{3} y_{i,j} \\ b_i \sum_{j=1}^{3} x_{i,j} + a_i \sum_{j=1}^{3} x_{i,j}^2 &= \sum_{j=1}^{3} y_{i,j}\, x_{i,j} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Sistemul (15) conține două necunoscute a_i și b_i pentru determinarea cărora avem

$$a_i = \frac{Y_{i,j} - X_{i,j}}{Y'_{i,j} - X'_{i,j}} = \frac{\sum_{j=1}^{3} x_{i,j} \sum_{j=1}^{3} y_{i,j} - 3 \sum_{j=1}^{3} y_{i,j}\, x_{i,j}}{\left(\sum_{j=1}^{3} x_{i,j}\right)^2 - 3 \sum_{j=1}^{3} x_{i,j}^2} \tag{6}$$

$$b_i = \frac{1}{3}\left[\sum_{j=1}^{3} y_{i,j} - a_i \sum_{j=1}^{3} x_{i,j}\right] \tag{7}$$

Avînd în vedere faptul că $x_{i,j}$, $y_{i,j}$ sînt mărimi cunoscute, obținute pe cale experimentală, relațiile (6) și (7) determină valorile constantelor

a_i şi b_i. Apoi, efectuînd înlocuirile în (1), obţinem pentru ordonata celui de al doilea punct din intervalul dat

$$\bar{y}_{i+1} = a_i x_{i+1} + b_i \tag{8}$$

adică obţinem ordonata medie y_{i+1} care, împreună cu x_{i+1} determină punctul prin care trebuie să treacă curba respectivă.

Dacă punctele observate au abscisele echidistante, adică dacă $h = x_{i+1} - x_i = \text{constant}$, expresiile (6) şi (7) devin

$$a_i = \frac{y_{i,3} - y_{i,1}}{2.h} \tag{9}$$

$$b_i = \frac{1}{3}\left[y_{i,1} + y_i + y_{i,3} - \frac{y_{i,3} - y_{i,1}}{2.h} \cdot 3x_{i+1}\right] \tag{10}$$

Înlocuind pe (9) şi (10) în (8), ave m

$$\bar{y}_{i+1} = \frac{1}{3}(y_{i,1} + y_{i,2} + y_{i,3}) \tag{11}$$

adică, dacă punctele observate au abscisele în progresie aritmetică, ordonata corectată a punctului al doilea din secvenţa i, va fi reprezentată prin media aritmetică a ordonatelor observate.

În cadrul expunerii prezentate mai sus am considerat primele trei puncte observate cu ajutorul cărora am determinat ordonata corectată a punctului al doilea. Apoi, lăsăm primul punct observat şi luăm în considerare următoarele trei puncte cu ajutorul cărora vom corecta ordonata celui de al treilea punct observat, etc. Procedînd în modul acesta pentru toate combinaţiile de cîte trei puncte observate succesiv, putem corecta toate ordonatele cu excepţia primului şi ultimului punct care rămîn necorectate.

Observaţie. Dacă funcţia empirică este periodică, adică dacă valorile acesteia se repetă după intervalul de timp egal cu perioada P, atunci procedeul descris mai sus se poate aplica pentru toate punctele observate. În acest caz, dacă ne referim la primul punct al primei secvenţe de trei puncte, atunci pentru corectarea ordonatei $y_{1,1}$ ne folosim de ordonata $y_{i,0}$ pe care nu o avem din observaţii dar în locul căreia se va lua ordonata de la faza egală cu $x_{i,0} \pm P$. În mod analog se procedează şi pentru ultimul punct observat.

2. Trasarea unei curbe empirice cu curbură mare

În cazul cînd curba empirică prezintă o curbură destul de mare şi nu se poate utiliza ipoteza din paragraful precedent (trei puncte succesive colineare), atunci se poate încerca ipoteza ca cinci puncte consecutive să fie situate pe un arc de parabolă verticală. În acest caz putem scrie

$$y = a_i x^2 + b_i x + c_i \tag{12}$$

Urmărind raţionamentul din paragraful precedent, cele mai probabile valori a_i, b_i şi c_i pentru secvenţa i, se vor obţine din condiţia de minim a funcţiei

$$f(a_i, b_i, c_i) = \sum_{j=1}^{5} (a_i x_{i,j}^2 + b_i x_{i,j} + c_i - y_{i,j})^2 \qquad (13)$$

Prin urmare, anulînd derivatele parţiale de ordinul întîi în raport cu a_i, b_i şi c_i, avem

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j=1}^{5} (a_i x_{i,j}^2 + b_i x_{i,j} + c_i - y_{i,j}) &= 0 \\ \sum_{j=1}^{5} (a_i x_{i,j}^2 + b_i x_{i,j} + c_i - y_{i,j}) \cdot x_{i,j} &= 0 \\ \sum_{j=1}^{5} (a_i x_{i,j}^2 + b_i x_{i,j} + c_i - y_{i,j}) \cdot x_{i,j}^2 &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

sau

$$\left.\begin{aligned} 5c_i + b_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,j} + a_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,j}^2 &= \sum_{j=1}^{5} y_{i,j} \\ c_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,j} + b_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,j}^2 + a_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,j}^3 &= \sum_{j=1}^{5} y_{i,j} x_{i,j} \\ c_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,j}^2 + b_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,j}^3 + a_i \sum_{j=1}^{5} x_{i,i}^4 &= \sum_{j=1}^{5} y_{i,j} x_{i,j}^2 \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

unde i reprezintă numărul de ordine al secvenţei respective de cinci puncte utilizate iar j indică numărul de ordine al punctelor din cadrul aceleaşi secvenţe : $j = \overline{1;5}$.

Avînd în vedere faptul că mărimile $x_{i,j}$, $y_{i,j}$ sînt cunoscute din activitatea experimentală, relaţiile (15) definesc un sistem de trei ecuaţii cu trei necunoscute : a_i, b_i şi c_i. În modul acesta, pentru fiecare interval i, putem scrie

$$\bar{y}_{i+2} = a_i x_{i+2}^2 + b_i x_{i+2} + c_i \qquad (16)$$

unde, în cazul prezent, $i + 2$ defineşte punctul de la mijlocul unei secvenţe utilizate. Pentru primul interval $i = 1$; $i + 2 = 3$, adică este vorba de corectarea ordonatei celui de al treilea punct. În cazul intervalului al doilea, $i = 2$ iar o formulă analoagă cu (16) ne va permite să corectăm ordonata y_4, etc.

Avînd în vedere că datele experimentale pot fi destul de numeroase, sistemul (15) va trebui programat pentru un calculator electronic.

În cazul cînd punctele observate au abscisele echidistante, adică $h = x_{i+1} - x_i = \text{const.}$, rezolvarea sistemului (15) se simplifică în mod considerabil.

Dacă pentru măsurarea absciselor celor cinci puncte dintr-o anumită secvenţă alegem punctul din mijloc ($j = 3$) ca origine, avem

$$x_1 = -2h, \qquad x_2 = -h, \qquad x_3 = 0, \qquad x_4 = h, \; x_5 = 2h$$

iar valorile lui j sînt j $= \overline{-2; +2}$. În aceste condiții, pentru sumele din sistemul (15) obținem

$$\left.\begin{aligned}
\sum_{j=-2}^{+2} x_{i,j} &= -2h - h + h + 2h = 0 \\
\sum_{j=-2}^{+2} x_{i,j}^2 &= 4h^2 + h^2 + h^2 + 4h^2 = 10h^2 \\
\sum_{j=-2}^{+2} x_{i,j}^3 &= -8h^3 - h^3 + h^3 + 8h^3 = 0 \\
\sum_{j=-2}^{+2} x_{i,j}^4 &= 16h^4 + h^4 + h^4 + 16h^4 = 34h^4
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

iar relația (16) devine

$$\bar{y}_{i+2} = c_i \quad (18)$$

După cum se vede, ordonata corectată va fi egală cu mărimea c_i pentru determinarea căreia, ținînd seama de relațiile (17), din prima și ultima ecuație a sistemului (15), avem

$$\left.\begin{aligned}
5c_i + 10h^2a_i &= y_{i-2} + y_{i-1} + y_i + y_{i+1} + y_{i+2} \\
10c_i + 34h^4a_i &= 4h^2y_{i-2} + h^2y_{i-1} + h^2y_{i+1} + 4h^2y_{i+2}
\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Dacă înmulțim prima ecuație cu $+34h^2$ iar a doua cu -10 și adunăm rezultatele respective, avem

$$y_{i+2} = c_i = \frac{-3y_{i-2} + 12y_{i-1} + 17y_i + 12y_{i+1} - 3y_{i+2}}{35} \quad (20)$$

Aplicație numerică

Pentru ilustrarea practică a tehnicii de calcul prezentată mai sus, am efectuat o aplicație numerică la curba de variație a strălucirii stelei RZ CEPHEI.

Tabela 1

x	y	Y	X	Y'	X'	a	b	$\bar{y}$
− 3m	0,59	—	—	—	—	—	—	—
− 1	,59	−1,70	−2,40	1	57	−0,01250	0,56	0,57
+ 3	,52	13,20	12,63	64	138	,00770	,57	,55
+ 6	,54	28,44	28,44	324	378	0,0000	,53	,53
+ 9	,52	43,96	43,65	784	858	,00419	,56	,52
+13	,51	55,87	55,53	1369	1425	,00607	,58	,50
+15	,48	68,15	67,71	2209	2265	,00786	,61	,49
+19	,46	72,60	71,76	3025	3081	,01500	,72	,43
+21	,38	79,20	78,24	4356	4434	,01231	,67	,41
+26	,36	78,75	78,06	5625	5703	,00885	,57	,34
+28	,31	86,70	86,67	7225	7263	,00079	,36	,34
+31	,35	84,64	84,33	8464	8502	,00816	,55	,32
+33	,26	86,70	85,65	10404	10482	−0,01346	0,74	0,30
+38	0,24	—	—	—	—	—	—	—

În primele două coloane ale tabelei 1 se găsesc datele experimentale : timpul x exprimat în minute şi variaţia de strălucire y în magnitudini stelare aparente.

În ultima coloană se găsesc ordonatele $\bar{y}$ corectate iar pe graficul din figura alăturată (fig. 1) sînt prezentate atît punctele observate cît şi cele obţinute după aplicarea metodelor expuse mai sus.

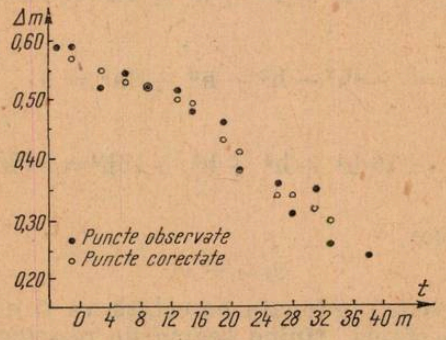


Fig. 1

Curba obţinută experimental are o curbură mică, de aceea am utilizat metoda expusă în paragraful 1, formulele (6) —(7).

Din examinarea coloanelor y şi $\bar{y}$ precum şi din graficul prezentat în figura 1, rezultă că punctele corectate (puncte goale) au o dispersie mult mai mică decît punctele observate (puncte pline). Prin urmare, metodele numerice prezentate mai sus se pot aplica cu succes la trasarea curbelor empirice printre datele experimentale.

MIŞCAREA ÎNTR-UN CÎMP DE FORŢE UNIFORM ÎN MEDIU REZISTENT

Profesor *GRAMA GAVRIL*, Bacău

Înţelegem prin cîmp de forţe uniform o regiune din spaţiu ale cărei puncte sînt punctele de aplicaţie ale unor forţe ce au aceeaşi intensitate, aceeaşi direcţie şi sens. Astfel de cîmpuri sînt : cîmpul dintre armăturile unui condensator plan încărcat, cîmpul gravitaţional creat de o sursă în regiuni nu prea întinse etc. Vom trata următoarele cazuri :

1. Căderea unei sfere mici într-un mediu vîscos, în care rezistenţa este proporţională cu viteza ($R = kv \; : k > 0$).

a) În cazul în care densitatea sferei (ρ) este mai mare ca densitatea mediului (ρ') ecuaţia mişcării este

$$m \frac{dv}{dt} = G_a - Kv \qquad (1\,a)$$

cu $G_a = (\rho - \rho')\, Vg$ (V = volumul sferei) şi $K = 6\pi\eta r$ (η = coeficientul de vîscozitate şi r = raza sferei).

Rezolvînd această ecuație obținem viteza la orice moment de timp. Separînd variabilele avem :

$$\frac{dv}{G_a - Kv} = \frac{1}{m} dt$$

iar după integrare se obține :

$$-\frac{1}{K} \ln (G_a - Kv) = \frac{1}{m} t + c$$

Folosind condițiile inițiale : la $t_0 = 0$, $v = v_0$ găsim expresia :

$$-\frac{1}{K} \ln \left(\frac{G_a - Kv}{G_a - Kv_0} \right) = \frac{1}{m} t$$

de unde :

$$G_a - Kv = (G_a - Kv_0)\, e^{-\frac{K}{m} t}$$

Se obține în final :

$$v = \frac{G_a}{K} - \frac{G_a - Kv_0}{K} e^{-\frac{K}{m} t} \qquad (2\ a)$$

iar pentru $v_0 = 0$ avem :

$$v = \frac{G_a}{k} (1 - e^{-\frac{k}{m} t}) \qquad (2'a)$$

Relațiile (2a) și (2'a) arată că odată cu trecerea timpului viteza tinde la o valoare limită

$$v_{max} = \frac{G_a}{k}$$

În cazul nostru, înlocuind pe G_a și pe k, avem :

$$v_{max} = \frac{2 (\rho - \rho') r^2 g}{9 \eta} \qquad (3\ a)$$

în care g este accelerația gravitațională.

Valoarea limită (3 a) a vitezei este atinsă cînd rezistența R, care crește proporțional cu viteza, devine egală ca mărime cu G_a. Atunci forțele , fiind de sens contrar, se echilibrează, iar sfera cade în continuare rectiliniu și uniform.

Ecuația (3a) ne arată că viteza de cădere a sferei într-un fluid vîscos este proporțională cu pătratul razei sale r. Cu cît sfera este mai mică cu atît mai încet cade el în fluidul dat. Formula lui Stokes :

$$R = 6 \pi \eta r v$$

este aplicabilă la căderea unei sfere în lichid și la căderea sferelor mici în mediu gazos, care în acest caz, poate fi considerat vîscos. Astfel formula (3a) descrie destul de bine căderea unei picături mărunte de ceață în aer.

Pentru a calcula spațiul parcurs de sferă plecăm de la ecuația (2a).

$$v = \frac{G_a}{k} - \frac{G_a - kv_0}{k} e^{-\frac{k}{m}t} = \frac{ds}{dt}$$

de unde

$$ds = \left(\frac{G_a}{k} - \frac{G_a - kv_0}{k} e^{-\frac{k}{m}t} \right) dt$$

Integrînd avem

$$s = \frac{G_a}{k} t + \frac{m(G_a - kv_0)}{k^2} (e^{-\frac{k}{m}t} - 1) \qquad (4a)$$

Din relația (4a) avem posibilitatea să calculăm spațiul parcurs la orice moment de timp.

b) În cazul în care densitatea sferei ρ este mai mică decît a mediului în care se deplasează ρ', asupra sferei acționează o forță ascensională $F_a = (\rho' - \rho) V g$. Dacă în cîmpul acestor forțe sfera se mișcă (avînd la $t_0 = 0$ o viteză v_0 în sens opus forțelor) în mediul a cărui rezistență este, ca și în cazul a, proporțională cu viteza ($R = kv$) atunci ecuația de mișcare este următoarea :

$$-m \frac{dv}{dt} = F_a + kv \qquad (1\ b)$$

semnul minus arătînd că odată cu creșterea timpului viteza scade.

Integrînd această ecuație în mod analog ca ecuația (1a) vom obține, folosind și condițiile inițiale (la $t_0 = 0$, $v = v_0$)

$$v = \frac{F_a + kv_0}{k} e^{-\frac{k}{m}t} - \frac{F_a}{k} \qquad (2\ b)$$

Din această relație rezultă că, în cazul considerat, viteza sferei scade de la v_0 pînă la zero. Timpul după care se oprește sfera poate fi calculat din relația (2b) punînd condiția $v = 0$; vom avea astfel :

$$t = \frac{m}{k} \ln \frac{F_a + kv_0}{F_a} \qquad (3\ b)$$

După acest timp, în care sfera s-a oprit, ea începe să se miște în sens contrar vitezei inițiale. Acest lucru rezultă și din ecuația (2b) care dă pentru v valori negative atunci cînd t depășește valoarea dată de ecuația (3b). Se ajunge și în acest caz la o valoare limită pentru viteză cînd $t \to \infty$ și anume :

$$v_{max} = -\frac{F_a}{k} \qquad (4\ b)$$

Această valoare a vitezei se obține și în acest caz, atunci rezistența R egalează forța ascensională, corpul mișcîndu-se în continuare rectiliniu și uniform.

Înlocuind în relația (4b) valorile lui F_a și k avem pentru valoarea absolută a lui v_{max}

$$v_{max} = \frac{2\,(\rho' - \rho)\,r^2 g}{9\eta} \qquad (5\ b)$$

o expresie similară cu (3a), care este aplicabilă la mișcarea unor sfere cu densități mai mici decît a apei, în apă și în cazul mișcării unor bule de aer în lichid, etc.

Pentru a afla spațiul parcurs procedăm, ca și la punctul a, la integrarea ecuației vitezei (2b) și obținem :

$$S = \frac{m(F_a + kv_0)}{K^2}\left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right) - \frac{F_a}{k}t \qquad (6\ b)$$

Spațiul parcurs pînă la oprire se poate calcula înlocuind în această relație timpul din formula (3b).

2. Căderea unui corp într-un mediu vîscos avînd rezistența proporțională cu pătratul vitezei ($R = kv^2$; $k > 0$)

Acest caz se întîlnește atunci cînd viteza de cădere este mare. Ecuația de mișcare va fi :

$$m\frac{dv}{dt} = mg - kv^2 \qquad (1-2)$$

se vede că densitatea mediului în care se mișcă corpul este neglijabilă în raport cu densitatea corpului.

Rezolvarea ecuației de mișcare se face folosindu-ne de următoarele notații : ($kv^2 = x^2$ și $a^2 = mg$)

Cu aceste notații ecuația (1—2) devine :

$$-\frac{m}{\sqrt{k}}\frac{dx}{dt} = x^2 - a^2$$

separînd variabilele avem :

$$-\frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{\sqrt{k}}{m}\,dt$$

iar prin integrare găsim expresia

$$\frac{1}{2a}\ln\frac{x + a}{a - x} = \frac{\sqrt{k}}{m}t + c$$

Ținînd seama de notațiile făcute vom obține

$$\frac{1}{2\sqrt{mg}}\ln\frac{\sqrt{k}\,v + \sqrt{mg}}{\sqrt{mg} - \sqrt{k}\,v} = \frac{\sqrt{k}}{m}t + c$$

Folosind condițiile inițiale : la $t_0 = 0$; $v = o$ rezultă $c = 0$ și deci

$$\frac{\sqrt{k}\,v + \sqrt{mg}}{\sqrt{mg} - \sqrt{k}\,v} = e^{2\sqrt{\frac{kg}{m}}t}$$

Scoţînd din această expresie pe v avem:

$$v = \sqrt{\frac{mg}{k}} \left(\frac{e^{2\sqrt{\frac{gk}{m}}t} - 1}{e^{2\sqrt{\frac{kg}{m}}t} + 1} \right) \qquad (2-2)$$

cum

$$\lim_{t \to \infty} \frac{e^{2\sqrt{\frac{gk}{m}}t} - 1}{e^{2\sqrt{\frac{gk}{m}}t} + 1} = 1$$

se obţine o valoare maximă pentru viteza de cădere şi anume:

$$v_{max} = \sqrt{\frac{mg}{k}} \qquad (3-2)$$

valoare care este atinsă atunci cînd forţa de rezistenţă opusă mişcării devine egală cu greutatea.

Expresia legii lui Newton pentru R este :

$$R = \frac{c}{2} \rho s v^2 \qquad (4-2)$$

De aici rezultă că, $K = \frac{c}{2} \rho s$, unde c este o constantă ce depinde numai de forma corpului şi starea suprafeţei lui, valorile sale putînd fi determinate experimental cu ajutorul balanţei aerodinamice, ρ este densitatea aerului iar S este aria secţiunii transversale maxime a corpului.

Înlocuind în expresia (3—2) valoarea lui k găsim:

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2\,mg}{c\,\rho\,s}} \qquad (5-2)$$

Dacă corpul considerat este o paraşută aceasta este viteza maximă cu care paraşuta atinge pămîntul.

BIBLIOGRAFIE

— *Friş S. E.* şi *A. V. Timoreva* — Curs de fizică generală, volumul 1, ediţia a III-a, Editura tehnică, Bucureşti 1964.

— *Ţiţeica R.* şi *I. Popescu* — Fizica generală, volumul 1, Editura tehnică, Bucureşti 1971.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

DIN PROIECTUL PLANULUI DE ACTIVITATE AL SOCIETĂȚII DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE PE ANUL 1974

I. Consfătuiri

1. 16—17 iulie 1974, *Rm. Vîlcea,* consfătuirea cu tema : „Întărirea caracterului practic aplicativ al învățămîntului prin predarea fizicii și chimiei. Modalități de realizare". Referatele și comunicările vor fi expediate la Societate pînă la data de 20 aprilie a.c.

2. septembrie 1974, *Botoșani,* consfătuirea cu tema : „Modalități de realizare a unui învățămînt interdisciplinar — conexiunea între fizică și chimie și celelalte discipline". Referatele vor fi expediate la Societate pînă la data de 15 mai.

3. Vacanța de iarnă, 1974—75, *Deva,* consfătuirea cu tema : „Realizarea legăturii teoriei cu practica folosind resursele locale". Referatele vor fi expediate la Societate pînă la data de 10 oct. a.c.

II. Simpozioane

1. *Pitești,* simpozion cu tema : „Cercetarea și perfecționarea cadrelor în perspectiva dezvoltării proceselor catalitice din industria petrochimică". Înscrierile se fac pînă la data de 15 aprilie a.c. pe baza rezultatelor lucrării.

Tovarășii profesori care doresc să participe la aceste acțiuni vor expedia la Societate, referatele sau comunicările, pe adresa Bd. Republicii nr. 55, sect. 3, București. Societatea de Științe Fizice și Chimice asigură participanților transportul, cazarea și masa. În cadrul consfătuirilor de la Rm. Vîlcea și Deva tovarășii profesori sînt rugați să prezinte cu aceste ocazii și realizările obținute în dotarea laboratoarelor.

III. Cursuri de perfecționare (cu adeverință)

1. 1—10 iulie curs de fizică, la *Suceava.*

2. Vacanța de vară, curs de fizică în colaborare cu I.C.P.P.D. *Cluj*

3. 2 cursuri de chimie în colaborare cu I.C.P.P.D *București.* Societatea de Științe Fizice și Chimice asigură participanților la cursuri transportul și cazarea. Înscrierile se fac prin inspectoratele școlare județene de la o dată ce va fi anunțată ulterior.

CĂTRE COLABORATORII NOȘTRI,

Articolele, notele și orice materiale destinate publicării în Revista de Fizică și Chimie, seria A, trebuie să fie redactate clar și concis (maximum 10 pagini dactilografiate la două rînduri) în două exemplare, însoțite de figuri desenate separat de text, cît mai sugestiv, de preferință în tuș pe calc. Fotografiile trebuiesc executate în contrast puternic alb-negru. Figurile și fotografiile trebuiesc trimise de asemenea în două exemplare.

Articolele trebuiesc semnate (dactilografiat) imediat sub titlu împreună cu titlul didactic și localitatea autorului.

Pe ultima pagină, pe ambele exemplare trebuie scrisă complet adresa autorului.

În același plic cu materialul, colaboratorii noștri sînt rugați să introducă și o carte poștală cu adresa proprie (la destinatar) pentru a ne ajuta în promptitudinea răspunsului.

Materialele nepublicate nu se restituie autorilor.

Pe adresa redacției primim propunerile și sugestiile Dvs. cu privire la tematica Revistei, note critice asupra articolelor publicate pînă acum.

Dorim ca Revista de Fizică și Chimie să vă fie de un real folos în activitatea Dvs. științifică și didactică.

Pentru a veni în sprijinul cititorilor care doresc să-și procure numere mai vechi din RFC, anunțăm că se mențin în vînzare, un an de la apariție, cîteva exemplare din fiecare număr la magazinele de anticariat ale Direcției de Expediere a Presei. Dăm adresa lor :

București : Bd. Magheru nr. 18, sector I ; Cluj : Str. Dr. Petru Groza nr. 32 ; Iași : Piața Unirii nr. 7 ; Timișoara : Str. 9 Mai nr. 3.

Pentru a vă asigura cu regularitate revista, și a avea completă colecția, abonați-vă pe o perioadă mai îndelungată.

Costul unui abonament anual lei 36.

Costul unui abonament pe 6 luni lei 18.

Comitetul de Redacție

I. P. I. — c. 1043

Index 43459

Lei 3

B Astra

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL XI

4

APRILIE 1974
RFCABV 11 (4) 121–160 (1974)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

BD. REPUBLICII 55, SECTOR 3 BUCUREȘTI, TELEFON 13.00.36.

SUMAR

Pag.

Prof. univ *N. Bărbulescu*, București

1. Compunerea oscilațiilor armonice perpendiculare între ele. 121

Pe teme de metodică

Prof. emerit *Cornelia Gheorghiu*, București

2. Noi direcții în predarea chimiei la clasa a VIII-a 129

Lector *Viorica Lupu*, prof. *Zaharia Cilica*, București

3. Aspecte metodice în realizarea lecției „Sistemul periodic al elementelor" 135

Prof. *Gustin Elvira* și *Chetraru Mihai*, Bîrlad

4. Teormele Guldin-Pappus și aplicațiile lor 137

Asistent *Ion Mihai Marinescu*, Iași

5. Asupra teoriei modelării ca instrument de cercetare în fizică 140

Dr. *Dinu Zăvoianu*, București

6. Chimia radicalilor liberi 146

Prof. *Sfichi Romulus*, Suceava

7. Oscilații de energie în circuitele electrice de curent alternativ 156

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Ionescu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil** conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul XI nr. 4 aprilie 1974

COMPUNEREA OSCILAŢIILOR ARMONICE PERPENDICULARE ÎNTRE ELE

Prof. univ. *NICOLAE BĂRBULESCU*, Bucureşti

Compunerea mişcărilor oscilatorii armonice pe direcţii perpendiculare nu a căpătat încă o formă definitivă în manualele de fizică. Cele mai multe manuale omit să arate cum se găseşte sensul mişcării rezultante; de asemenea, nu se indică în ce fel se pot obţine grafic curbele lui Lissajous, cînd perioadele mişcărilor componente sînt neegale (exprimate printr-un raport simplu). În cele ce urmează ne propunem să lămurim aceste chestiuni prin consideraţii fizice, fără calcule matematice mai complicate.

I. Oscilaţii armonice de aceeaşi perioadă

Pentru ca tratarea să fie mai simplă, vom considera că una din mişcările componente are faza iniţială zero. În acest caz, ecuaţiile mişcărilor componente sînt:

$$x = a \sin(\omega t + \beta); \quad y = b \sin \omega t \tag{1}$$

sau

$$x = a \sin \omega t; \quad y = b \sin(\omega t + \beta) \tag{2}$$

Vom vedea că mişcările rezultante, corespunzătoare acestor două perechi de ecuaţii, sînt de sens contrar.

Eliminînd timpul t din oricare pereche de ecuaţii, obţinem după cum se ştie:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 2\frac{xy}{ab}\cos\beta = \sin^2\beta \tag{3}$$

Aceasta este ecuaţia generală a traiectoriei rezultante; ea reprezintă o elipsă înscrisă în dreptunghiul de laturi 2a şi 2b. Se mai numeşte şi *elipsa lui Lissajous*, după numele fizicianului francez *Jules Lissajous* (1822—1880), care a arătat cel dintîi modul cum se poate obţine experimental această elipsă.

Să cercetăm cîteva cazuri particulare ale traiectoriei rezultante.

a) Diferenţa de fază este nulă: $\beta = 0$, deci oscilaţiile componente sînt în concordanţă de fază:

$$x = a \sin \omega t$$

$$y = b \sin \omega t.$$

În acest caz, ecuația generală a traiectoriei rezultante se reduce la

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}-2\frac{xy}{ab}=0$$

de unde

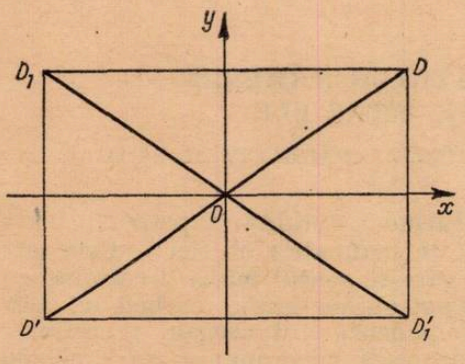


Fig. 1

$$y=\frac{b}{a}x,$$

care este ecuația unei drepte ce trece prin originea elongațiilor componente. Pentru un x pozitiv obținem un y de asemenea pozitiv ; deci traiectoria rezultantă este diagonala DD' (prima diagonală a dreptunghiului amplitudinilor, figura 1).

b) Diferența de fază este $\beta = \pi$. Ecuația (3) se reduce la

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}+2\frac{xy}{ab}=0$$

de unde

$$y=-\frac{b}{a}x.$$

Aceasta este, de asemenea, ecuația unei drepte care trece prin originea elongațiilor. De data aceasta, unui x pozitiv îi corespunde un y negativ, ceea ce înseamnă că mișcarea rezultantă se execută după dreapta D_1D_1', (a doua diagonală a dreptunghiului amplitudinilor, fig. 1).

c) Diferența de fază este $\beta=\frac{\pi}{2}$. Ecuația traiectoriei rezultante este :

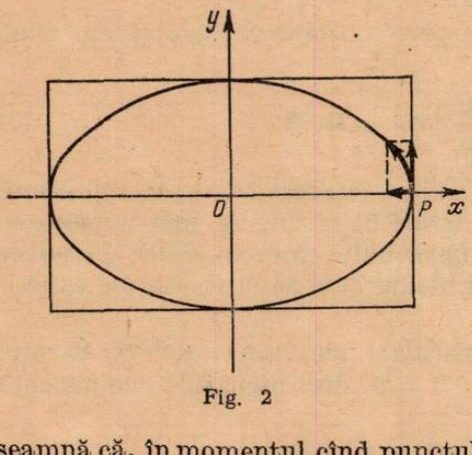


Fig. 2

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}=1,$$

care este ecuația unei elipse raportată la axele ei (fig. 2). Pentru a stabili sensul mișcării pe această elipsă, considerăm ecuațiile (1) ale mișcărilor componente :

$$x=a\sin\left(\omega t+\frac{\pi}{2}\right)=a\cos\omega t$$

$$y=b\sin\omega t$$

La momentul inițial $t=0$, avem : $x=a$ și $y=0$. Aceasta înseamnă că, în momentul cînd punctul oscilant își începe mișcarea, el pornește din poziția P către O; dar este solicitat totodată și de mișcarea oscilatorie de pe axa Oy, în sensul pozitiv (în sus). Compunînd aceste două mișcări

din punctul P obținem o mișcare rezultantă antiorară (invers mișcării acelor de ceasornic), după cum se vede pe figura 2.

Dimpotrivă, dacă ecuațiile mișcărilor componente sînt (2) :

$$x = a \sin \omega t$$

$$y = b \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) = b \cos \omega t,$$

la momentul inițial $t = 0$, avem : $x = 0$ și $y = b$. Punctul oscilant pornește din poziția Q către O, fiind solicitat și de mișcarea oscilatorie după direcția Ox. Compunînd aceste mișcări obținem o mișcare rezultată orară (fig. 3).

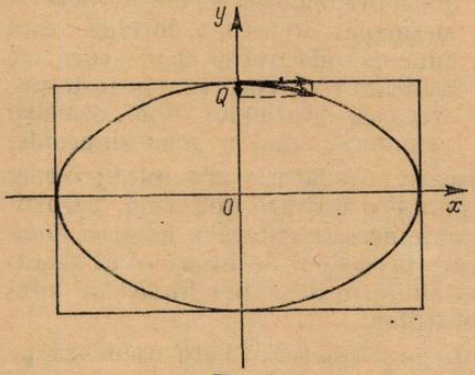


Fig. 3

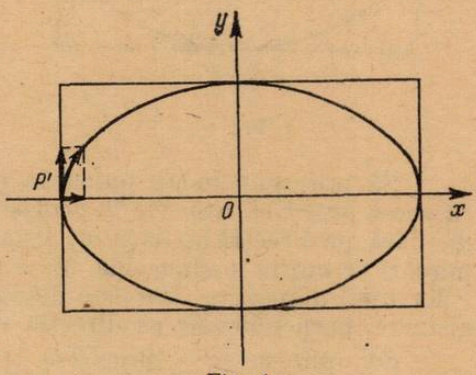


Fig. 4

d) Diferența de fază este $\beta = \frac{3\pi}{2}$. Ecuația traiectoriei rezultante, dedusă din (3) este :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

adică mișcarea rezultantă se execută tot după o elipsă raportată la axele ei. Pentru a găsi sensul mișcării rezultante, procedăm ca în cazul precedent : considerăm ecuațiile mișcărilor componente :

$$x = a \sin \left(\omega t + \frac{3\pi}{2} \right) = - a \cos \omega t$$

$$y = a \sin \omega t.$$

La momentul inițial $t = 0$, avem $x = - a$ și $y = 0$. Adică, punctul oscilant își începe mișcarea pornind din poziția P' (fig. 4) către O ; dar în același timp el este solicitat și de mișcarea oscilatorie după verticală, în sus. Din compunerea acestor două mișcări se obține o mișcare rezultantă orară (fig. 4).

Dacă ecuațiile mișcărilor componente sînt (2) :

$$x = a \sin \omega t$$

$$y = b \sin \left(\omega t + \frac{3\pi}{2} \right) = - b \cos \omega t,$$

la momentul inițial $t = 0$, avem $x = 0$ și $y = -b$. Punctul oscilant pleacă din poziția Q′ (fig. 5) către O, executînd în același timp și o mișcare pe direcția paralelă cu 0x. Prin compunerea acestor două mișcări se obține o mișcare antiorară (fig. 5).

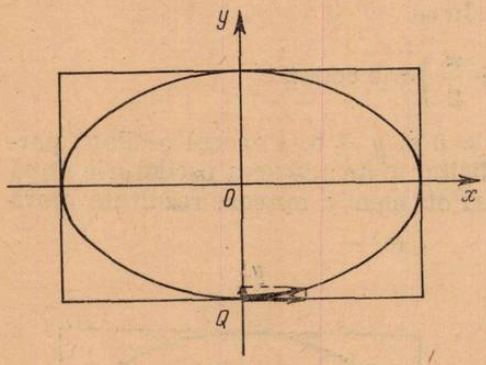


Fig. 5

Așadar, cunoscînd pozițiile de plecare (de la momentul inițial $t = 0$) ale punctului oscilant, putem să obținem prin simpla compunere a mișcărilor sensul mișcării rezultante.

Să ne ocupăm acum de obținerea grafică a figurilor lui Lissajous, în cazul oscilațiilor de aceeași perioadă. Pentru a înțelege mai bine metoda grafică ce urmează s-o aplicăm vom vorbi mai întîi despre trasarea graficului unei oscilații armonice, adică a unei sinusoide.

Să presupunem un punct în mișcarea oscilatorie armonică; facem ca acest punct să execute în același timp și o mișcare uniformă, perpendiculară pe direcția oscilațiilor. Prin compunerea treptată a acestor două mișcări se obține o sinusoidă. Este exact procedeul de înscriere al vibrațiilor unui diapazon, care este deplasat uniform deasupra hîrtiei de înregistrare, perpendicular pe direcția vibrațiilor.

Să aplicăm acest procedeu la un punct material care oscilează pe dreapta DD′ (fig. 6), de o parte și de alta a punctului A. Determinăm mai întîi spațiile străbătute de punctul oscilant în intervale de timp egale între ele. Pentru aceasta, trasăm semicercul cu centrul în A și de rază AD, după care împărțim conturul lui într-un număr oarecare n de părți egale:

$$ab = bc = cd = \ldots = ab' = b'c' = c'd' \ldots$$

Proiecțiile A, B, C, ...B′, C′,... ale punctelor a, b, c, ... b′, c′, ... pe diametrul DD′ determină spațiile căutate.

Cînd punctul oscilant își începe mișcarea, pornind din A spre D, să deplasăm uniform dreapta-suport DD′ pe direcția AX. Notăm cu A_1, A_2,... pozițiile succesive ale centrului A, după intervale de timp egale între ele. Astfel, în vreme ce punctul oscilant străbate spațiul AB, dreapta suport se deplasează paralel cu ea însăși, descriind spațiul AA_1. Compunînd mișcările după AB și AA_1 obținem mișcarea rezultantă după AM. Deci, după primul interval de timp considerat, punctul oscilant ocupă poziția M.

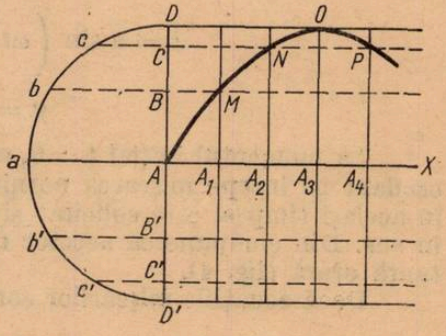


Fig. 6

Ajuns în această poziție, punctul oscilant se deplasează mai departe și, după un interval de timp egal cu precedentul, ajunge în poziția C. În acest timp dreapta-suport a străbătut spațiul A_1A_2; prin compunerea acestor două mișcări se obține mișcarea rezultantă după MN. Și tot așa

mai departe : prin compunerea mişcării oscilatorii armonice după DD' cu mişcarea uniformă de translaţie după AX, se obţine sinusoida căutată.

Practic se procedează în modul următor : se ia un semicerc şi se împarte în n părţi egale (fig. 7). Prin punctele de diviziune se duc drepte perpendiculare pe diametrul de bază, prelungindu-se dincolo de acest diametru. Însemnăm cu 0, 1, 2, 3, ... punctele de intersecţie ale acestor drepte cu diametrul de bază al semicercului.

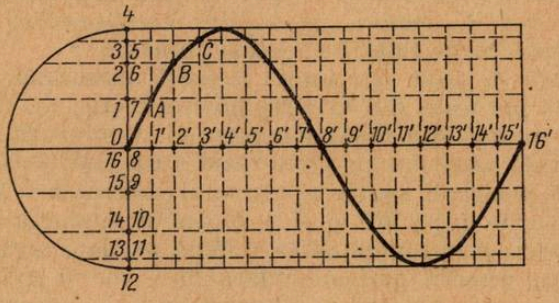


Fig. 7

Pe dreapta orizontală care trece prin centrul O al semicercului luăm $2n$ puncte egal depărtate între ele; fie 1', 2', 3', ... aceste puncte. Ducem prin ele drepte perpendiculare pe cele trasate anterior, deci paralele cu dreapta-suport a oscilaţiei. Notăm punctele de intersecţie ale dreptelor verticale cu cele orizontale, avînd acelaşi număr de ordine. De exemplu, dreapta orizontală care trece prin punctul 1 se întretaie în A cu dreapta verticală care trece prin punctul 1'; dreapta orizontală care trece prin punctul 2 se intersectează în B cu dreapta verticală care trece prin 2', ş.a.m.d.. Unind printr-o curbă punctele de intersecţie O, A, B, C, ... avem sinusoida corespunzătoare oscilaţiei date.

Pentru a obţine figurile lui Lissajous prin această metodă grafică, trebuie să compunem o mişcare oscilatorie armonică (care se execută pe diametrul de bază al unui semicerc) cu o mişcare oscilatorie armonică, pe direcţia perpendiculară. Aceasta din urmă trebuie să se execute tot pe diametrul de bază al unui semicerc, care trebuie să fie perpendicular pe diametrul primului semicerc. Astfel, dreapta-suport pe care oscilează punctul material efectuează ea însăşi o oscilaţie armonică, pe direcţie perpendiculară.

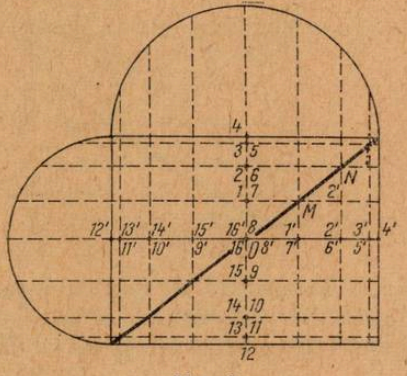


Fig. 8

Procedeul practic este următorul : se ia un dreptunghi (fig. 8) şi pe două din laturile lui, care pornesc din acelaşi vîrf, se trasează cîte un semicerc. Împărţim circumferinţele acestor semicercuri într-un anumit număr de părţi egale, iar prin punctele obţinute ducem drepte paralele respectiv cu laturile dreptunghiului. Notăm punctele de intersecţie ale dreptelor orizontale cu cele verticale, după un anumit criteriu ce urmează să-l precizăm; curba care uneşte aceste puncte reprezintă traiectoria căutată (o curbă Lissajous).

Observaţia I-a: diviziunile celor două semicercuri sînt supuse unei anumite condiţii. Astfel, dacă mişcările componente au aceeaşi perioadă, cele două semicercuri trebuiesc împărţite în acelaşi număr de părţi egale. Dimpotrivă, dacă perioadele mişcărilor componente diferă între ele, cele două semicercuri trebuiesc împărţite în numere diferite de părţi egale, după cum vom vedea mai jos.

Observaţia a II-a: punctele de intersecţie dintre dreptele verticale şi cele orizontale, din interiorul dreptunghiului considerat, se aleg după valoarea diferenţei de fază a oscilaţiilor componente. Vom considera două exemple (pentru oscilaţii de aceeaşi perioadă):

a) *Diferenţa de fază este nulă*: aceasta înseamnă că, atunci cînd punctul oscilant porneşte din O către poziţia 1 (fig. 8), dreapta-suport a acestei oscilaţii pleacă din O către poziţia 1′. Compunînd mişcarea după O1 cu cea după O1′ obţinem mişcarea rezultantă OM. Astfel, după primul interval de timp, poziţia în spaţiu a punctului oscilant este M. În continuare, compunem mişcările după M2 şi M2′, obţinînd mişcarea rezultantă după MN, ş.a.m.d. Deci, prin compunerea a două oscilaţii armonice de aceeaşi perioadă dar pe direcţii perpendiculare între ele şi avînd diferenţa de fază nulă, obţinem o mişcare rezultantă care se execută după prima diagonală a dreptunghiului amplitudinilor.

b) *Diferenţa de fază este mai mică decît* $\frac{\pi}{2}$. Pot exista două cazuri, după cum oscilaţia punctului este înaintea, respectiv în urma celei a dreptei-suport. În primul caz, cînd dreapta-suport începe să oscileze, străbătînd spaţiul O1′ (fig. 9), punctul oscilant se găseşte mai de mult în mişcare, ocupînd de pildă poziţia 1 pe dreapta-suport. Compunînd mişcarea punctului oscilant (după 1.2) cu mişcarea dreptei-suport (după 01′) obţinem mişcarea rezultantă (după 1N). Continuînd mai departe compunerea mişcărilor, în intervale de timp egale între ele, obţinem traiectoria rezultantă, care este o elipsă (fig. 9) înscrisă în dreptunghiul amplitudinilor, avînd axele înclinate pe direcţiile oscilaţiilor componente. După cum arată fig. 9, mişcarea rezultantă are sensul orar.

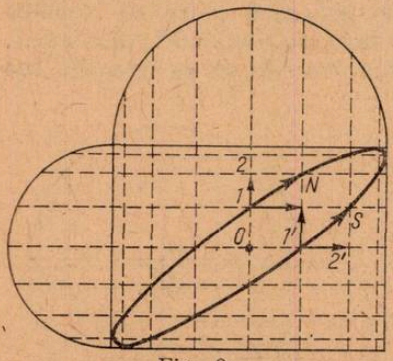


Fig. 9

În cazul al doilea, cînd dreapta-suport a început mişcarea înaintea punctului oscilant, acesta pleacă din poziţia O, cînd dreapta-suport se găseşte de pildă în poziţia 1′. Compunînd mişcările efectuate de punctul oscilant după orizontală şi după verticală, în acelaşi interval de timp, obţinem mişcarea rezultantă după 1′S, pe elipsa determinată precedent. De data aceasta, mişcarea rezultantă este antiorară.

Procedînd în felul acesta, putem obţine grafic toate curbele rezultante din compunerea a două oscilaţii armonice de aceeaşi perioadă, perpendiculare între ele şi avînd diferite diferenţe de fază.

II. Oscilaţii armonice de diferite perioade

Vom cerceta acum compunerea oscilaţiilor armonice perpendiculare între ele, de perioade diferite şi avînd diverse diferenţe de fază. Ne limităm numai la cazul mai simplu, cînd perioadele oscilaţiilor sînt într-un

raport simplu; însemnînd cu T_x perioada oscilației orizontale (a dreptei-suport) și cu T_y perioada oscilației verticale (a punctului oscilant), putem scrie:

$$\frac{T_x}{T_y} = p/q,$$

în care p și q sînt numere întregi mici. În acest caz, cele două semicercuri trebuiesc divizate într-un număr de părți egale definit prin raportul perioadelor.

De exemplu, dacă raportul perioadelor este:

$$\frac{T_x}{T_y} = \frac{1}{2} = \frac{6}{12},$$

aceasta înseamnă că perioada oscilației verticale este dublul perioadei oscilației orizontale. De aceea, numărul de diviziuni de pe semicercul vertical trebuie să fie de două ori mai mare decît pe semicercul orizontal. În general, dacă una din perioade este de m ori mai mare decît cealaltă, semicercul oscilației respective trebuie divizat într-un număr de părți de m ori mai mare decît celălalt semicerc. Iată cîteva exemple:

a) Considerăm raportul perioadelor indicat mai sus, ceea ce înseamnă că semicercul vertical trebuie divizat într-un număr de părți de două ori mai mare decît semicercul orizontal (fig. 10). Dacă diferența de fază a

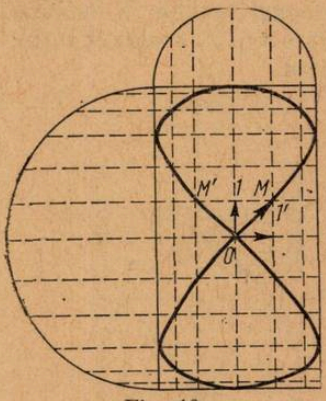


Fig. 10

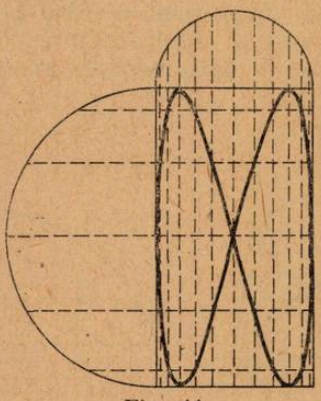


Fig. 11

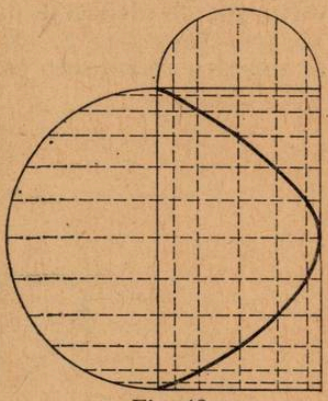


Fig. 12

oscilațiilor componente este nulă, punctul oscilant pleacă din poziția inițială O către 1, în momentul cînd dreapta-suport pleacă din O către 1'; prin compunerea acestor mișcări se obține mișcarea rezultantă după OM. Continuînd mai departe compunerea mișcărilor din intervale de timp egale între ele, obținem traiectoria rezultantă din fig. 10, care are forma unui opt, sensul mișcării fiind la început antiorar. Se poate observa pe fig. 10, că această traiectorie se obține și cînd diferența de fază este π, cu deosebirea că, în acest caz, sensul mișcării rezultante este dela O către M' adică, este în sens orar.

Să luăm raportul perioadelor invers:

$$\frac{T_x}{T_y} = \frac{2}{1} = \frac{12}{6},$$

adică, de data aceasta, perioada oscilației orizontale este de două ori mai mare decît a oscilației verticale. Presupunînd, de asemenea, diferența de fază nulă, obținem prin compunerea succesivă a mișcărilor oscilatoii traiectoria din fig. 11. Faptul că figurile 10 și 11 sînt diferite între ele dovedește necesitatea ca, atunci cînd se tratează această temă, să se precizeze căror oscilații aparțin perioadele considerate (așa cum am precizat noi mai sus, prin indicii x și y).

Este de neînțeles cum în unele manuale de fizică, străine ca și române, în locul traiectoriei rezultante din fig. 11 se indică o curbă deschisă (cum este curba din fig. 12).

Să considerăm din nou raportul $\frac{1}{2}$ al perioadelor T_x și T_y, dar să luăm diferența de fază egală cu $\frac{\pi}{2}$. În acest caz, cînd punctul începe să oscileze, dreapta-suport se găsește în poziția de elongație maximă, de la dreapta (fig. 12). Compunînd succesiv mișcările oscilante obținem traiectoria din fig. 12, care este o curbă deschisă.

Să presupunem acum că diferența de fază este mai mică decît $\pi/2$; în momentul cînd punctul începe să oscileze dreapta-suport se află într-o poziție intermediară 1′, deplasîndu-se spre dreapta, către poziția de elongație maximă (fig. 13). Procedînd în modul cunoscut obținem traiectoria rezultantă din fig. 13, la care sensul inițial al mișcării este antiorar. După cum se poate vedea pe figura 13, această traiectorie se poate obține și cînd diferența de fază este mai mică decît π (cînd punctul începe să oscileze, pe dreapta-suport se află în 1′, deplasîndu-se către O), dar sensul inițial al mișcării rezultante este de data aceasta antiorar.

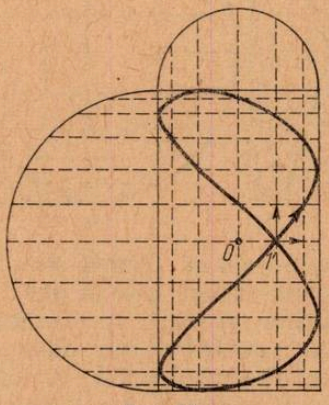


Fig. 13

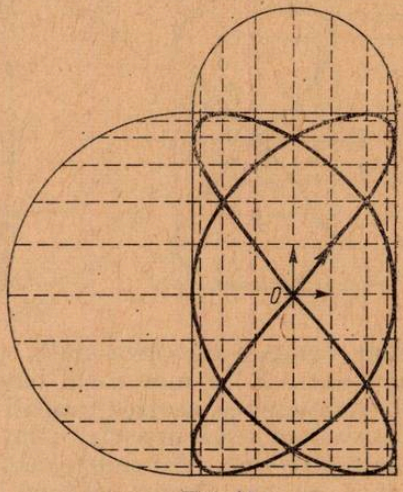


Fig. 14

b) Considerăm că raportul perioadelor este

$$\frac{T_x}{T_y} = \frac{2}{3} = \frac{8}{12}$$

deci, dacă divizăm semicercul orizontal în 8 segmente egale, cel vertical trebuie divizat în 12 segmente egale (fig. 14). Presupunem că diferența de

fază este nulă : compunînd succesiv mişcările perpendiculare efectuate în intervale egale de timp, obţinem o traiectorie rezultantă mai complicată, după cum se vede în figura 14. Se poate observa că această traiectorie se obţine şi cînd diferenţa de fază este $\frac{\pi}{2}$, dar în acest caz sensul mişcării este contrar precedentului.

În încheiere, menţionăm că se pot obţine şi alte figuri Lissajous, luînd diverse valori pentru raportul perioadelor şi pentru diferenţa de fază a oscilaţiilor componente. Exemplele studiate aici sînt suficiente pentru a putea aplica corect metoda grafică în toate aceste cazuri.

PE TEME DE METODICĂ

NOI DIRECŢII ÎN PREDAREA CHIMIEI LA CLASA A VIII-A *

Prof. emerit *CORNELIA GHEORGHIU*, Bucureşti

Prezentul articol, ca de altfel şi cele apărute în numerele anterioare ale revistei, se va referi la noile căi pe care profesorul poate să le urmeze în scopul asigurării predării şi învăţării logice a chimiei.

Din studiul metalelor, în luna mai, elevii claselor a VIII-a mai au de traversat, conform programei şcolare în vigoare, următoarele elemente : fierul, plumbul, zincul, staniu, wolframul şi cromul.

Fierul, datorită largilor lui aplicaţii în industrie şi viaţa de toate zilele, constituie cel mai important metal. În consecinţă, el trebuie să fie tratat într-un număr de ore care să-i permită fiecărui elev să cunoască pe lîngă proprietăţile fizice şi chimice ale acestui metal şi amănunte preţioase legate de principiile care stau la baza siderurgiei şi dezvoltarea acesteia la noi în ţară.

Pentru a asigura cerinţele mai sus menţionate consider că profesorul trebuie să afecteze 4 ore temei „Fierul şi metalurgia acestuia".

În studiul anterior al metalelor, elevii s-au obişnuit să parcurgă treaptă cu treaptă volumul de cunoştinţe legat de obţinerea, proprietăţile şi utilizările acestora, într-o succesiune care va fi aplicată şi în învăţarea fierului.

Menţionez însă că profesorul, şi în acest caz, are posibilitatea să-şi aleagă din „Exerciţiile de muncă independentă" propuse în **Revista de Fizică şi Chimie**, seria **B** nr. **4/1974**, numai pe acelea pe care le poate realiza cu elevii clasei şi cu dotarea laboratorului în care lucrează.

Întrucît oricare din aceste exerciţii poate fi soluţionat de unul din colegi, în continuare voi prezenta sensul şi scopul în care a fost concepută fiecare temă în parte.

I. Starea naturală a fierului

Graficul cunoscut din lecţiile de chimie precedente (vezi fig. 7 din Revista de fizică şi chimie, seria B nr. 3/1974), oferă elevilor posibilitatea

* Conţinutul întregului articol se referă la **„Exerciţiile de muncă independentă pentru elevii claselor VIII"** din **Revista de Fizică şi Chimie**, seria **B**, nr. **4/1974.**

de a stabili imediat că, fierul se găseşte răspîndit în natură în proporţie de 4,20 %. Exerciţiul I.1. cere însă şcolarilor să calculeze proporţia în care se găseşte răspîndit fierul faţă de alte elemente ca de exemplu : oxigenul, siliciul sau aluminiul. Cu acest prilej profesorul va solicita elevilor să aplice în lecţiile de chimie calcule matematice studiate în clasa a VI-a.

Exerciţiul vine în sprijinul consolidării cunoştinţelor de aritmetică şi întăririi caracterului interdisciplinar al învăţămîntului.

Pentru a obişnui elevii cu interpretarea schematică şi extragerea unor informaţii din tabele, este indicată utilizarea exerciţiului I.2. În acest caz şcolarii vor avea de semnalat prezenţa nichelului în compoziţia meteoriţilor şi denumirile ştiinţifice ale oxizilor fierului. Totodată urmărind cu multă atenţie formulele şi denumirile tehnice ale compuşilor fierului din natură elevii învaţă starea naturală a acestui metal încă din clasă. Se înţelege că denumirile pe care elevii încă nu le cunosc, ca de exemplu : hematit, limonit şi magnetită, vor fi specificate de profesor.

Dacă în soluţionarea exerciţiului I.1 elevii au avut prilejul să opereze cu noţiuni studiate la matematică, în soluţionarea exerciţiilor I.3 şi I.4 aceştia vor utiliza cunoştinţele căpătate în lecţiile de geografie.

II. Proprietăţile fizice ale fierului

Unele proprietăţi fizice ale fierului pot fi deduse de către toţi elevii clasei intuind doar mostrele de fier (fire, plăcuţe, pilitură etc.), pe care profesorul trebuie să le aranjeze din timp la fiecare masă de lucru. În schimb proprietatea fierului de a se magnetiza temporar, trebuie dedusă de elevi în urma unei experienţe simple. De aceea, încă din lecţia precedentă, profesorul va indica elevilor să-şi confecţioneze acasă un mic electromagnet, dintr-un mosorel de lemn, pe care va bobina un conductor electric şi un cui de fier (cu diametrul mai mare).

În clasă, realizînd circuitul din fig. 1 şi respectînd întocmai etapele experienţei indicate în exerciţiul II.2, şcolarii vor ajunge singuri la concluzia că fierul se magnetizează sub influenţa cîmpului magnetic creat de curentul electric, dar magnetizarea acestuia nu durează decît atît timp cît curentul electric traversează circuitul.

Deoarece însuşirile fizice ale fierului au fost descoperite de elevi în mai multe etape, este indicat ca în încheierea primei părţi a lecţiei, să se ceară şcolarilor să se recapituleze toate proprietăţile fizice (vezi exerciţiul II.4).

În momentul în care proprietăţile fizice ale fierului sînt bine stăpînite, se poate trece la paragraful următor.

III. Proprietăţile chimice ale fierului

Cu toate că valenţa fierului este cunoscută încă din clasa a VII-a, totuşi înainte de a pretinde elevilor să stabilească singuri proprietăţile chimice ale acestuia, este necesar să li se reamintească faptul că fierul în combinaţiile sale se manifestă ca un element bi şi trivalent (vezi informaţia de la începutul paragrafului III).

Tratarea proprietăţilor chimice necesită două etape şi anume : în prima etapă elevii vor avea de efectuat frontal experienţele din fişa nr. 1 (arderea piliturii de fier, reacţiile fierului cu acizii şi cu sărurile metalelor mai puţin reactive), iar în etapa a doua vor avea de dedus comportarea

fierului într-o atmosferă de clor şi vapori de apă prin observarea demonstraţiilor experimentale efectuate de profesor.

Pe toată perioada executării lucrărilor frontale, elevii vor fi urmăriţi cu atenţie de către profesor, vor fi îndrumaţi să respecte tehnica corectă de lucru, să-şi noteze observaţiile, să scrie ecuaţiile reacţiilor efectuate şi în final să-şi înregistreze concluziile la care au ajuns (în ultima rubrică a fişei nr. 1).

Erorile strecurate de unii elevi în completarea fişei vor trebui discutate cu aceştia.

Întrucît numărul elevilor din unele clase a VIII-a este mare, iar profesorul nu are timpul necesar să corecteze în oră toate fişele, se recomandă proiectarea cu ajutorul epidiascopului a unei fişe corect completate de unul din elevii clasei.

În felul acesta fiecare elev va avea un model de fişă corectă, după care îşi va îndrepta singur greşelile, folosind un creion roşu.

Elevul a cărei fişă s-a folosit drept model va fi răsplătit cu nota care va reflecta atît conţinutul răspunsurilor consemnate în fişă cît şi tehnica de lucru în laborator.

Arderea fierului în clor se va executa doar demonstrativ întrucît clorul este toxic şi experienţa trebuie executată cu multă precauţie sub nişă (vezi indicaţiile de la exerciţiul III.2).

Pentru reuşita deplină a demonstraţiei, pilitura de fier trebuie bine încălzită, pînă la incandescenţă şi apoi foarte repede introdusă şi presărată în cilindru cu clor. Numai în felul acesta reacţia se produce în mod spectaculos (cu scîntei strălucitoare), astfel, se formează doar un fum brun roşcat de clorură de fier (III).

Dacă experienţa este executată de profesor, în schimb concluziile trebuiesc deduse de elevi în urma observaţiilor făcute. Pe baza acestor concluzii profesorul va pretinde elevilor să scrie ecuaţia reacţiei chimice care a avut loc.

Exerciţiul III.3 asigură însuşirea cunoştinţelor referitoare la reacţia fierului cu apa prin problematizare şi comparaţie. Acest sistem de a lansa o problemă clasei are dublul avantaj; întîi pentru că ea crează posibilitatea introducerii unor informaţii pe care profesorul trebuie să le furnizeze elevilor, iar apoi, pentru că obligă şcolarii să-şi reamintească comportarea altor metale faţă de acelaşi agent chimic (apa). În final se va face o comparaţie între condiţiile de reacţie şi produşii rezultaţi în urma reacţiilor acestor două metale cu apa.

Ca şi în cazul proprietăţilor fizice şi proprietăţile chimice trebuie în încheiere sintetizate într-un tabel rezumativ (vezi exerciţiul III.4). Acesta asigură atît consolidarea cunoştinţelor însuşite cît şi ordonarea gîndirii elevilor într-o succesiune logică, aplicabilă şi în studiul altor elemente.

IV. Ruginirea fierului

Fenomenul cel mai dăunător şi care anual degradează cantităţi enorme de fier, este ruginirea acestuia.

Elevii cunosc din viaţa de toate zilele atît fenomenul în sine cît şi substanţa finală, rugina. De aceea, conduşi uşor prin întrebări (vezi

experiența IV.1 — IV.5 inclusiv), elevii pot stabili singuri acțiunea apei și a bioxidului de carbon aupra fierului, necesitatea măsurilor de protecție a fierului și de combatere a fenomenului de ruginire.

V. Metalurgia fierului

Partea cea mai importantă din studiul fierului o constituie metalurgia acestuia — „siderurgia".

După o scurtă introducere, profesorul va explica elevilor ce se înțelege prin metalurgia fierului și care sînt etapele principale ale acesteia.

Lecțiile cu temele „Fonta" și „Oțelul" se vor organiza astfel încît proiecțiile statice (ale diafilmelor sau diapozitivelor) și proiecțiile dinamice (ale filmelor) să constituie un ajutor prețios în înțelegerea și însușirea părților componente ale instalațiilor industriale și ale proceselor fizice și chimice care au loc în timpul elaborării celor două aliaje ale fierului. Astfel, în ora în care se predă fonta se pot prezenta, inițial, numai secvențele referitoare la părțile componente ale furnalului și încărcarea acestuia. Apoi, pentru verificarea modului în care aceste cunoștințe au fost însușite, se pot da spre soluționare exercițiile V1 a și V1 b. Răspunsurile la aceste teme independente ale copiilor vor fi amplu discutate cu clasa, iar soluțiile corecte (întocmite de profesor înainte de oră, pe cartonașe speciale) vor fi proiectate pentru ca eventualele greșeli ale unor elevi să fie imediat corijate.

Funcționarea și procesele fizico-chimice care au loc în furnal vor fi inițial prezentate cu ajutorul filmului și urmărite de elevi, apoi se va realiza consolidarea acestor cunoștințe prin soluționarea exercițiilor V 2 a, V 2 b și V 2 c.

În sfîrșit, lecția se poate încheia cu un scurt studiu independent cu manualul (vezi exercițiul V 3). Acesta va da posibilitatea elevilor să facă comparație între compoziția și proprietățile fierului și ale fontei și va pregăti clasa pentru ora următoare, a cărei temă va fi „Oțelul".

În predarea oțelului, ca și în predarea fontei mijloacele audio-vizuale trebuie să-și aducă un substanțial aport. Astfel, *procedeul Bessemer* poate fi prezentat sub forma problematizată folosind filmul „Oțelul". Elevii citind enunțul exercițiului V B 1, vor cunoaște problemele pe care trebuie să le urmărească în timpul proiecției dinamice. Pentru a nu uita unele amănunte, este indicat ca profesorul să permită elevilor să-și noteze succint în caietele lor, chestiunile esențiale ale lecției.

După vizionare, pe structura întrebărilor cuprinse în exercițiul V B 1, se vor purta discuții cu toată clasa. Elevii care cunosc și alte aspecte ale procedeului discutat și vin cu unele completări vor fi încurajați de profesor și stimulați prin acordarea unor note bune.

Cel de al doilea procedeu de obținere a oțelului, *procedeul Thomas*, va fi prezentat inițial tot cu ajutorul filmului. Discuțiile cu clasa, se vor analiza însă de data aceasta, astfel încît să rezulte clar deosebire de construcție între cele două convertizoare, utilizările și importanța procesului secundar obținut în convertizorul Thomas (făina Thomas).

Ald procedeu de obținerea oțelului este *procedeul Martin*. El fiind folosit la noi în țară se va trata mai pe larg. În acest scop se poate pleca de la vizionarea părții a 3-a a filmului „Oțelul" unde cuptorul Martin este prezentat și descris detaliat. Proiecția filmului se va opri însă înainte de a pătrunde în explicațiile funcționării acestui cuptor, pentru a da

posibilitate elevilor să stabilească singuri aceste amănunte (învățarea prin descoperire).

După proiecție, profesorul va pretinde elevilor să puncteze părțile importante din construcția cuptorului Martin și în încheiere să scoată în evidență deosebirile între convertizorul Bessemer (sau Thomas) și cuptorul Martin (vezi exercițiul B.c 1).

De îndată ce părțile componente ale cuptorului sînt bine cunoscute de elevi se va putea trece la funcționarea acestuia. În acest scop se va indica soluționarea exercițiului B c 2 folosindu-se, fie fig. 40 din manual, fie o planșă mare, realizată din timp, cu toată gama de amănunte necesare pentru a fi ușor înțeleasă de elevi.

Elevul care va intui repede și va explica concret funcționarea cuptorului, rolul camerelor de ardere și reglarea supapelor, va putea fi notat cu nota maximă.

În continuare profesorul va informa elevii cu unele amănunte pe care aceștia nu aveau cum să le deducă și apoi va dirija discuțiile astfel încît în încheiere să se stabilească avantajele obținerii oțelului prin procedeul Martin (vezi exercițiul B c 3).

Procedeul electric trebuie prezentat elevilor ca fiind cel mai modern și mai avantajos mijloc de obținere a oțelului.

Întrucît în industrie se folosesc diferite tipuri de cuptoare electrice elevilor trebuie inițial să li se prezinte prin proiectarea filmului „Oțelul" cele trei tipuri și principiile lor de funcționare. Apoi, utilizînd fig. 41 din manual, elevii pot fi solicitați să descrie construcția și funcționarea cuptorului electric cu arc (vezi exercițiul B d 2).

Deoarece numărul procedeelor folosite în scopul obținerii oțelului este mare (4 procedee) este indicat să se dea ca temă pentru acasă completarea tabelului nr. 1 și să răspundă în scris la exercițiul B d 4. Numai în felul acesta elevii vor putea scoate în evidență care sînt deosebirile între utilajele industriale folosite, materia primă utilizată, funcționarea, durata unei șarje și tipul de oțel elaborat.

Deși din multe discuții cu clasa, în cursul lecțiilor vor rezulta în mod inevitabil întrebuințările și importanța industrială a fierului, fontei și oțelului, acest capitol nu se poate încheia fără să nu se sublinieze încă o dată aplicațiile în practică și tehnică ale fierului și aliajelor lui (vezi exercițiul VI.1, — VI 2 — VI 3).

De asemenea, marile centre siderurgice de la noi din țară se vor reaminti elevilor și se vor localiza pe harta economică R.S.R.

După încheierea studiului fierului, în 2 ore consecutive se pot preda „Alte metale cu importanță industrială" plumbul, zincul, staniul, wolframul și cromul (vezi manual pag. 107—110). Acestea pot fi împărțite astfel încît în prima oră să se trateze comparativ primele trei metale (starea naturală, proprietățile fizice și chimice), iar în a doua să se consolideze aceste cunoștințe și să se prezinte wolframul și cromul.

Exercițiile VII.1 — VII.8 inclusiv, vin în sprijinul unei predări active a metalelor : plumb, zinc și staniu.

Din punct de vedere științific se va insista asupra elementelor comune și diferențiate între proprietățile fizice și chimice ale acestor metale, iar din punct de vedere metodic se vor folosi metodele învățării prin descoperire, a muncii în grup și problematizării.

Astfel, prin soluționarea exercițiilor I.1 și I.2 elevii vor deduce singuri formulele componentului principal din cele mai cunoscute mine-

reuri de plumb, zinc şi staniu, unele proprietăţi fizice ale acestor metale, ca de exemplu culoarea, luciu, densitatea şi cîteva proprietăţi mecanice ca de exemplu maleabilitatea.

În partea a 2-a a orei pentru predarea proprietăţilor chimice ale plumbului, zincului şi staniului se va împărţi clasa în 8 grupe. Grupele 1 şi 5 vor rezolva exerciţiul VII 3, grupele 2 şi 6 exerciţiul VII 4, grupele 3 şi 7 exerciţiul VII.5. şi grupele 4 şi 8 exerciţiul VII 6.

Timpul de lucru afectat fiecărei grupe trebuie să nu depăşească 6 minute. După acest interval responsabilii grupelor vor prezenta pe rînd concluziile la care au ajuns în urma experienţelor şi vor scrie pe tablă exerciţiile reacţiilor chimice efectuate.

Munca în grup, în acest caz, are avantajul că economisind timp dă posibilitate profesorului, să cuprindă în cadrul orei un volum mare de cunoştinţe, strict necesar atît pentru studiul propriu-zis al acestor metale cît şi pentru stabilirea seriei reactivităţii chimice a metalelor care urmează să fie studiată în una din orele viitoare.

Se înţelege însă că ora în care s-au tratat plumbul, zincul şi staniul nu se poate încheia fără să nu se dicute cu clasa importanţa practică, industrială şi tehnică a acestor metale.

Următoarele două elemente wolframul şi cromul fiind şi ultimele metale studiate, consider că pot fi date spre învăţare prin studiul independent cu manualul. Metoda poate fi aplicată întrucît pe de o parte elevii cunosc alogoritmul de lucru pentru determinarea stării naturale, proprietăţilor şi utilizărilor unui metal, iar pe de altă parte şcolarii fiind la sfîrşitul clasei a VIII-a trebuie obişnuiţi din ce în ce mai mult cu studiul sistematic al manualului.

Lectura lecţiei din manual se va efectua chiar în clasă sub supravegherea directă a profesorului care va da toate îndrumările necesare pentru traversarea integrală şi interpretarea corectă a volumului de cunoştinţe prevăzut de programa şcolară.

În încheierea studiului metalelor este prevăzută tema „Noţiuni despre proprietăţile chimice ale metalelor". Această lecţie va avea drept scop determinarea seriei reactivităţii chimice a metalelor, pornindu-se de la proprietatea generală a metalelor de a fi electropozitive.

Prin exerciţiul VIII.1 — VIII.5 inclusiv, profesorul poate face apel la cunoştinţele anterioare ale elevilor referitoare la structura atomilor şi a caracterului electrochimic al elementelor.

După elucidarea completă a tuturor amănuntelor se poate trece la exerciţiul VIII.6 care pune în faţa elevilor o nouă problemă şi anume: „tendinţa elementelor de a ceda electronii de pe ultimul strat este oare aceeaşi sau diferită"?

Răspunzînd la această întrebare, elevul va stabili o ipoteză pe care apoi o va verifica experimental prin lucrările prevăzute la punctele VIII.7, VIII.8 şi fişa nr. 2.

Concluziile vor fi înscrise drept soluţii ale exerciţiilor VIII.9 şi VIII.10.

În partea finală a lecţiei, elevii pot stabili care reacţii chimice sînt posibile şi care sînt imposibile (vezi exerciţiul VIII.12) folosind informaţia menţionată după exerciţiul VIII.11. Şi în acest caz, răspunsul definitiv îl va da experienţa, căci elevii vor trebui să-şi verifice soluţiile date teoretic prin lucrările experimentale corespunzătoare (exerciţiul VIII.12). Din

aceste lucrări se vor desprinde concluziile pe care elevii le vor înregistra drept răspunsuri la exercițiile VIII.13 și VIII.16 inclusiv.

În finalul lecției comparînd scara reactivității metalelor a lui Beketov cu cea determinată experimental, elevii vor avea satisfacția „descoperirii" unor adevăruri științifice care vor asigura interpretarea proprietăților generale ale metalelor în lumina noilor teorii științifice.

ASPECTE METODICE ÎN REALIZAREA LECȚIEI „SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR"

Lector *VIORICA LUPU*, prof. *ZAHARIA CILICA*, București

În cadrul problematicii psihopedagogice privind asimilarea chimiei la nivelul cerințelor învățămîntului contemporan, un loc important revine și răspunsului științific dat unor întrebări privind organizarea cît mai rațională a predării cunoștințelor despre structura atomului și sistemul periodic în școală.

Importanța abordării unor probleme în acest sens, decurge din locul acestor cunoștințe în ansamblul chimiei ca știință și respectiv în întreg procesul de însușire a acestuia în școală.

Este cunoscut faptul că evoluția actuală a chimiei este în mare măsură influențată de descoperirile noi pe care știința le-a realizat cu privire la structura atomului și că, în dependență de datele esențiale în acest domeniu sistemul periodic al elementelor — ca model sistematizant — este în continuă completare, aspect de care elevii trebuie să fie total convinși în finalul studiului capitolului respectiv.

În acest sens elevii trebuie conduși să înțeleagă că, cunoștințele despre sistemul periodic, ca reflex al structurii atomului alcătuiesc fundamentele teoretice explicative pentru înțelegerea fenomenelor chimice, că oferă date esențiale pentru o viziune dialectică asupra fenomenelor chimice, devine un instrument în progresul cercetării științifice, mediind previziunea în acest sens și pregătind drumul unor importante descoperiri.

Modernizarea conținutului învățămîntului chimiei, introducerea în liceu a unor teorii moderne despre structura atomului, impune utilizarea formei lungi a sistemului periodic, care să oglindească cît mai adecvat corelația dintre poziția elementelor în sistemul periodic, structura atomului și proprietățile elementelor chimice.

Investigațiile experimentale au demonstrat că folosirea formei lungi a sistemului periodic constituie un sprijin important pentru dezvoltarea gîndirii elevilor, fiind necesar ca ea să fie însușită nu numai ca obiect al unor lecții special consacrate acestora, dar ca un mijloc operatoriu care să fie folosit permanent în studiul sistematic al elementelor chimice.

Vom prezenta concret cum am procedat în organizarea și desfășurarea lecției cu tema „Sistemul periodic al elementelor" la anul I liceu, folosind procedee variate de problematizare incluse în cadrul acestei lecții în diferitele ei momente.

Un procedeu în acest sens l-a constituit organizarea activității de gîndire a elevilor prin valorificarea tuturor cunoștințelor de care dispuneau elevii privind structura atomului în baza cărora ei să poată ajunge inde-

pendent, la stabilirea unor date noi — descoperirea unor secvențe a formei lungi de prezentare a elementelor.

După o succintă verificare a cunoștințelor elevilor, oral și scris, prin exerciții de muncă independentă care au oferit posibilitatea valorificării conexiunii inverse, am putut constata nivelul de operare cu cunoștințele despre structura învelișului electronic al atomilor într-o situație relativ nouă.

Precizăm că s-au indicat elevilor numerele de ordine a unor elemente și li s-a cerut să noteze independent configurațiile electronice, să le explice și pe baza lor să indice caracterul electrochimic.

Elevii au fost solicitați în continuare de către profesor să redea simbolic, folosind formele configurațiilor orbitalice, structura învelișului electronic al elementelor de la $Z = 3$ la $Z = 18$ și să le ordoneze pe orizontală pe fișele distribuite la început și care făceau parte din caietul de muncă independentă a elevilor.

Acest moment de muncă individuală privind rezolvarea problemei puse, a fost urmat de un dialog la nivelul clasei, condus de profesor, în cadrul căruia elevii au confruntat răspunsurile date de ei cu soluțiile corecte scrise la tablă de elevi.

După confruntarea răspunsurilor date, profesorul a formulat pentru elevi o nouă cerință prin care îi solicită să analizeze cu atenție configurația electronică a ultimului strat al fiecărui element și să găsească elementele cu configurația electronică a ultimului strat identică. În continuare s-a cerut elevilor să întrerupă șirul orizontal în locul în care descopereau identitatea configurației electronice și să așeze (reprezentînd numai prin simbol) unele sub altele elementele cu configurația similară separînd grupele de elemente obținute prin linii verticale.

Ei au constat că din șirul orizontal, dispus în ordinea menționată, a rezultat un tabel (de fapt o secvență) în care elementele se asemănau pe verticală prin configurația electronică ca și prin unele proprietăți pe care le-au putut deduce.

Conduși de profesor, au înțeles dependența între creșterea sarcinii electrice nucleare și periodicitatea proprietăților (moment de descoperire dirijată) și au generalizat pe această bază formularea independentă a legii periodicității în viziunea chimiei moderne (Moseley).

S-au obținut multiple variante de răspunsuri de la elevi, folosind în acest sens tehnica Brainstörming (sau asaltul de idei cu principiul evaluării amînate a răspunsului) în formularea independentă a legii periodicității.

În final, profesorul a făcut aprecierile necesare (ca pe tot parcursul lecției) asupra răspunsurilor date de elevi și a subliniat definiția corectă, intervenind cu precizări.

Sub aspect metodic, s-a desprins și faptul că, în condițiile în care elevii au făcut cunoștință cu forma clasică de prezentare a sistemului periodic, procedeul însușirii variantei moderne prin analiză comparativă, este o cale mai ușoară de înțelegere a sensurilor noi, profunde, ale acestui model, operațional, pe care îl oferă sistemul periodic și un mod de problematizare în însușirea acestor cunoștințe, de stimulare a gîndirii elevilor.

În acest sens elevii au fost solicitați să compare cele două forme de clasificare (forma clasică a lui Mendeleev și forma lungă) și să explice asemănările și deosebirile privind structura precum și avantajele formei lungi de prezentare.

S-au confruntat la nivelul clasei, răspunsurile date independent de elevi, profesorul finalizînd și de data aceasta cu precizările necesare.

După ce cunoștințele despre sistemul periodic au fost însușite independent prin efort intelectual propriu, s-au dat elevilor spre rezolvare, unele exerciții problematice aplicative care vizau dependența dintre poziția elementului în sistemul periodic (grupă, perioadă) și structura atomului pe baza algoritmului stabilit tot cu ajutorul elevilor.

Rezultatele superioare obținute la clasele experimentale (în experiment au fost antrenați profesori din mai multe școli, ca și studenți) în practica pedagogică, demonstrează efectele acestui mod de organizare a cunoștințelor, cît și a procedeelor folosite.

TEOREMELE GULDIN—PAPPUS ȘI APLICAȚIILE LOR

Prof. *GUSTIN ELVIRA, CHETRARU MIHAI,* Bîrlad

Aceste teoreme au o dublă întrebuințare : permit în primul rînd calcularea unor arii și volume de rotație cînd se cunosc centrele de greutate ale unor arce de curbă plană sau ale unor figuri plane care se rotesc ; în al doilea rînd permit determinarea centrelor de greutate ale unor arce de curbă plană sau ale ariilor unor figuri plane, atunci cînd se cunosc ariile sau volumele generate prin rotația completă a acestor arce sau figuri.

Înainte de a demonstra teoremele să amintim cîteva noțiuni despre centrul de greutate.

Un corp rigid poate fi considerat ca fiind constituit din o mulțime de puncte materiale și în acest caz forțele care reprezintă greutățile punctelor materiale sînt paralele, iar centrul lor se numește centrul de greutate al corpului.

Pentru a determina centrul de greutate al unui corp continuu se descompune volumul V al acestuia în particule infinit mici ΔV_k. Dacă notăm greutatea particulei ΔV_k cu ΔG_k, atunci limita raportului $\frac{\Delta G_k}{\Delta V_k}$ cînd ΔV_k se reduce la un punct M (x, y, z) se numește greutate specifică (γ) a corpului în punctul M.

$$\text{Deci : } \gamma\,(x, y, z) = \lim_{\Delta V_k \to M} \frac{\Delta G_k}{\Delta V_k}$$

În general greutatea specifică are valori diferite în puncte diferite, dar dacă ea este constantă corpul se numește omogen.

Greutatea totală G a corpului se exprimă în funcție de greutatea specifică $\gamma\,(x, y, z)$ cu formula :

$$G = \lim_{\Delta V_k \to 0} \sum_{k=1}^{n} G_k = \iiint_{(V)} \gamma\,(x, y, z)\, dx\, dy\, dz$$

Formulele generale ale coordonatelor centrului de greutate sînt :

$$x_c = \frac{\iiint_{(V)} \gamma\,(x, y, z)\, x\, dx\, dy\, dz}{\iiint_{(V)} (x, y, z)\, dx\, dy\, dz}; \qquad y_c = \frac{\iiint_{(V)} \gamma(x, y, z)\, y\, dx dy dz}{\iiint_{(V)} (x, y, z)\, dx\, dy\, dz}; \text{ și}$$

$$z_c = \frac{\iiint_{(V)} \gamma(x, y, z)\, z\, dx dy dz}{\iiint_{(V)} (x, y, z)\, dx\, dy\, dz}; \tag{1}$$

În cazul corpului omogen avem formulele :

$$x_c = \frac{\iiint_{(V)} x\, dx dy dz}{\iiint_{(V)} dx\, dy\, dz}; y_c = \frac{\iiint_{(V)} y\, dx dy dz}{\iiint_{(V)} dx\, dy\, dz}; \text{ şi } z_c = \frac{\iiint_{(V)} z\, dx dy dz}{\iiint_{(V)} dx\, dy\, dz} \tag{2}$$

Dacă un corp are un plan, o axă sau un centru de simetrie geometrică, centrul lui de greutate este situat în planul, pe axa sau în centrul de simetrie.

În cazul plăcilor omogene de grosimi infinit mici se împarte suprafaţa S în elementele inifinit mici ΔS_k iar pentru coordonatele centrului de greutate obţinem formulele :

$$x_c = \frac{\iint_{(s)} x ds}{S}; \; y_c = \frac{\iint_{(s)} y ds}{S}; \text{ şi } z_c = \frac{\iint_{(s)} z ds}{S}; \tag{3}$$

Dacă un corp are forma unei linii omogene de lungime L şi infinit subţire, atunci se împarte linia în părţi infinit mici ΔL_k şi pentru coordonatele centrului de greutate al liniei avem formulele :

$$x_c = \frac{\int_L x dl}{L}; \; y_c = \frac{\int_L y dl}{L}; \text{ şi } z_c = \frac{\int_k z dl}{L}; \tag{4}$$

Am amintit aici aceste noţiuni legate de centrul de greutate pentru a ne ajuta la demonstrarea teoremelor Guldin-Pappus. Enunţul şi demonstrarea acestor teoreme sînt următoarele :

Teorema I : Aria suprafeţei generată de un arc de curbă plană, prin rotaţia ei completă în jurul unei axe din planul ei, axă care nu taie curba, este egală cu produsul dintre lungimea arcului şi lungimea cercului descris de centrul de greutate al arcului de curbă.

Demonstraţie : Fie AB arcul considerat şi Ox axa în jurul căreia se roteşte (fig. 1). Raportăm arcul AB la două axe Ox, Oy, din planul curbei,

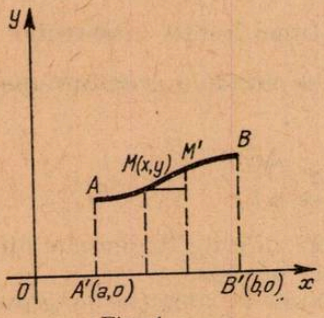


Fig. 1

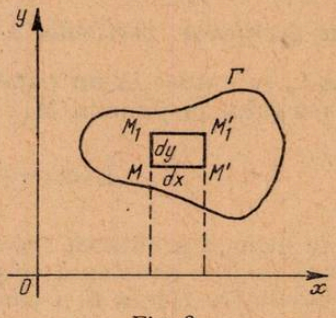


Fig. 2

ecuaţia lui fiind : $y = f(x)$ cu $a \leqslant x \leqslant b$, unde f(x) este uniformă în intervalul [a, b], iar arcul de curbă considerat este deasupra axei Ox.

Notăm arcul MM' cu dl. Aria elementară descrisă de MM' prin rotire va fi : $dA = 2\pi y dl$. Prin integrare obţinem :

$$A = 2\pi \int_a^b y dl = 2\pi \int_L y dl \tag{5}$$

Relaţia a doua din fomulele (4) mai poate fi scrisă : $\int_L y dl = y_c L$ şi înlocuind în relaţia (5) avem :

(6) $A = 2\pi y_c L$ unde L este lungimea arcului AB iar y_c centrul de greutate al său, teorema fiind astfel demonstrată.

Teorema II : Volumul generat de o figură plană închizînd o arie prin rotaţia ei completă în jurul unei axe din planul figurii şi care nu o taie este egală cu produsul dintre aria închisă de figură şi lungimea cercului descris de centrul de greutate al ariei figurii.

Demonstraţie : Fie S aria mărginită de o curbă Γ închisă şi Ox în jurul căreia se roteşte. Vom presupune că curba Γ este situată în întregime deasupra axei Ox (fig. 2).

Dacă M este un punct din interiorul ariei, vom considera dreptunghiul elementar $MM'M_1'M_1$ de dimensiuni $MM' = dx$, $MM_1 = dy$ atunci volumul elementar dV al solidului născut prin rotirea acestui dreptunghi în jurul axei Ox va fi : $dV = 2\pi y dx dy$, volum ce apare ca diferenţa volumelor a doi cilindri circulari de rază y şi $y + dy$ şi generatoare dx. Integrînd obţinem :

$$V = 2\pi \iint_{(s)} y ds. \tag{7}$$

Relaţia a doua din formulele (3) mai poate fi scrisă : $\iint_{(s)} y ds = y_c S$ şi înlocuind în relaţia (7) avem :

$$V = 2\pi y_c S \text{ şi teorema este demonstrată.} \tag{8}$$

Aplicaţii.

1. Să se calculeze aria şi volumul unui corp

Răspuns : Torul este figura geometrică ce ia naştere prin rotirea unui cerc în jurul unei axe. Fie cercul de rază R care se roteşte în jurul axei (Δ) ; (fig. 3).

Aplicînd cele două teoreme vom găsi, ţinînd cont că centrul de greutate este la o distanţă de axă $y_c = R + d$.

$$A = 2\pi Y_c L = 2\pi (R + d) 2\pi R = 4\pi^2 R (R + d).$$

$$V = 2\pi y_c S = 2\pi (R + d)\, \pi R^2 = 2\pi^2 R^2 (R + d).$$

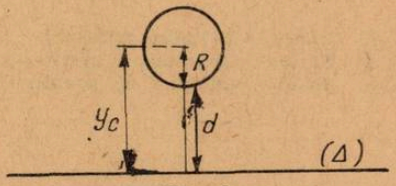


Fig. 3

2. Să se determine centrul de greutate al arcului şi centrul de greutate al ariei unei jumătăţi de cerc.

Răspuns : Considerînd jumătatea de cerc ca în figura 4 şi cunoscînd lungimea arcului $L = \pi R$; aria sferei $A = 4\pi R^2$ şi

Volumul ei $V = \frac{4}{3}\ \pi R^3$ obţinem folosind formulele (7) şi (8) :

Pentru centrul de greutate al arcului : $4\pi R^2 = 2\pi y_c \pi R$; $Y_c = \frac{2R}{\pi}$

Pentru centrul de greutate al ariei $\frac{4\pi}{3} R^3 = 2\pi y_c \frac{\pi R^2}{2}$; $y_c = \frac{4R}{3\pi}$;

3. Să se calculeze centrul de greutate al unei plăci omogene de forma unui trapez isoscel avînd bazele a, b şi înălţimea h.

Răspuns : Considerăm trapezul ca în figura (5). Pentru a putea aplica a doua teoremă trebuie să calculăm aria trapezului şi volumul corpului

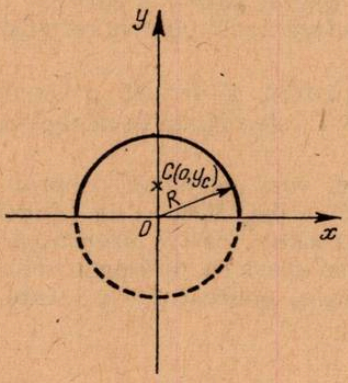


Fig. 4

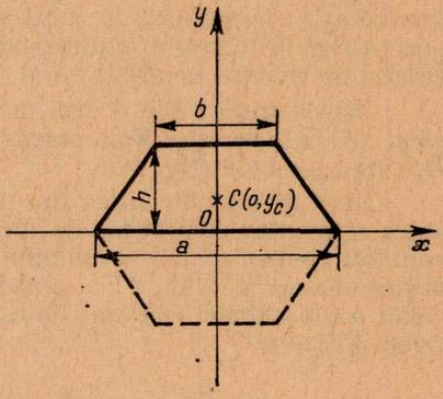


Fig. 5

ce ia naştere prin rotirea acestuia în jurul axei Ox. Acestea sînt : $S = \frac{h}{2}(a + b)$; $V = \frac{\pi h^2}{3}(a + 2b)$. Aplicînd formula (8) avem : $\frac{\pi h^2}{3}(a + 2b) = 2\pi y_c \frac{h}{2}(a + b)$, de unde $y_c = \frac{h(a + 2b)}{3(a + b)}$;

Dacă trapezul era aşezat în lungul axei Oy se obţinea $x_c = \frac{h(a + 2b)}{3(a + b)}$;

BIBLIOGRAFIE :

1. *C. Cristea* — Mecanică raţională.
2. *M. Sarian* — Mecanica şi rezistenţa materialelor (Vol. I).
3. *Şt. Bălan* — Culegere de probleme de mecanică.

ASUPRA TEORIEI MODELĂRII CA INSTRUMENT DE CERCETARE ÎN FIZICĂ

Asistent *ION-MIHAI MARINESCU*, Iaşi *

În continuarea articolului cu acelaşi nume din **R.F.C** seria **A.** nr. **6/1973** ne propunem să aplicăm teoria modelării în sensul efectuării cercetării pe model cu scopul de a descoperi pe original proprietăţi încă necunoscute, folosind o modelare *neizomorfă* realizată conform raţionamentului indicat la sfîrşitul articolului menţionat. Despre ce fel de proprietăţi este vorba, cititorul se va convinge ulterior pe parcurs. Deocamdată, în acest articol, vom pregăti numai terenul pentru o astfel de cercetare.

* Institutul Politehnic.

Însă pentru a putea construi modelul , sînt necesare noţiuni de geometrie euclidiană în spaţiul cu N dimensiuni. De aceea în cele ce urmează ne vom ocupa cu precizarea acestor noţiuni şi în special cu definirea şi proprietăţile *figurilor* N-dimensionale.

Geometria în spaţiul euclidian cu N dimensiuni este o disciplină deja constituită şi deci nu este necesar să stabilim fiecare proprietate pe care o folosim, menţionarea faptului că aceste proprietăţi sînt cunoscute fiind suficientă. Totuşi acolo unde e cazul, vor fi date unele definiţii şi precizări necesare.

1. Proprietăţi ale spaţiului euclidian N-dimensional. Fie H^N spaţiul euclidian N-dimensional; în H^N poate exista cel puţin un hiperplan H^{N-1} de dimensiune N—1. Fie acum în H^N două hiperplane H_1^{N-1} şi H_2^{N-1}; se pot prezenta trei cazuri şi anume :

1°. Hiperplanele H_1^{N-1}, H_2^{N-1} sînt concurente; această situaţie se caracterizează prin relaţia

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} \neq \emptyset \qquad (1)$$

2°. Hiperplanele H^{N-1}, H_2^{N-1} sînt paralele; această situaţie se caracterizează prin relaţia :

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} = \emptyset$$

Se mai spune că hiperplanele H_1^{N-1}, H_2^{N-1} sînt disjuncte.

3°. Hiperplanele H_1^{N-1}, H_2^{N-1} sînt confundate. Situaţia e caracterizată prin relaţia :

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} = H_1^{N-1} = H_2^{N-1}$$

sau prin relaţiile :

$$H_1^{N-1} \subset H_2^{N-1},\ H_2^{N-1} \subset H_1^{N-1} \text{ sau } H_1^{N-1} = H_2^{N-1}$$

În acest caz se spune că hiperplanele H_1^{N-1}, H_2^{N-1} sînt *confundate* sau că *nu sînt distincte*, spre deosebire de cazurile 1° şi 2° cînd ele sînt distincte.

Intersecţia a două hiperplane H_1^{N-1}, H_2^{N-1} este un hiperplan H^{N-2} de dimensiune N—2. De aceea relaţia (1) se mai scrie :

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} = H^{N-2}$$

cu condiţia ca H^{N-1} să nu fie confundate sau disjuncte.

Fie acum în H^N trei hiperplane H_1^{N-1}, H_2^{N-1}, H_3^{N-1} ne disjuncte şi neconfundate două cîte două şi *convenabil alese*; intersecţia lor defineşte un hiperplan H^{N-3} de dimensiune N—3 adică

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} \cap H_3^{N-1} = H^{N-3}$$

În general, fie în H^N k hiperplane H_1^{N-1}, H_2^{N-2} ... H_k^{N-1} ne disjuncte şi ne confundate două cîte două şi *convenabil alese*; intersecţia lor defineşte un hiperplan H^{N-k} de dimensiune N—k adică

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} \ldots \cap H_k^{N-1} = H^{N-k} \qquad (2)$$

În particular, dacă în relaţia (2) facem $k = N$ ea devine

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} \ldots \cap H_N^{N-1} = H^\circ \qquad (2')$$

Relaţia (2') defineşte astfel în H^N un spaţiu zerodimensional (punctual).

2. Figuri sau configuraţii definite în spaţiul H^N. Cea mai simplă figură care se poate defini în H^N este *hipersfera*. Hipersfera se defineşte ca fiind mulţimea punctelor din H^N egal depărtate de un punct din H^N numit centru. Distanţa de la un punct situat pe hipersferă la centrul său se numeşte *raza* hipersferei.

Definiția 1. Indiferent de felul cum este definită o figură sau configurație în H^N, spunem că ea este *mărginită* dacă, și numai dacă, putem construi în H^N o hipersferă de rază *finită* care să *includă* figura sau configurația dată, adică orice punct aparținînd figurii sau configurației să aparțină și hipersferei. În caz contrar, figura sau configurația nu este mărginită.

Definiția 2. Fie în H^N două hiperplane H^k și H^h de dimensiuni respective k și h astfel încît $N > k \geqslant h$ care nu sînt disjuncte și nici incluse unul în celălalt; în acest caz H^k, H^h definesc un hiperplan H^{h-1} de dimensiune h−1 adică avem

$$H^k \cap H^h = H^{h-1} \tag{3}$$

În particular, dacă h = 1 avem

$$H^k \cap H^1 = H^\circ \tag{3'}$$

Adică, în H^N intersecția unui hiperplan H^N, $k < N$ cu o dreaptă este totdeauna un punct.

3. Poliedre în spațiul H^N. Un poliedru în H^N conține hiperplane de dimensiunile N−1, N−2 ... N−k ... 0. Mulțimea acestor hiperplane definesc în H^N *o hipersuprafață* care *mărginește* poliedrul. Hiperplanele care alcătuiesc această hipersuprafață sînt la rîndul lor poliedre în H^{N-1} ... ... H^{N-k} ... 0. Hipersuprafața care mărginește poliedrul N-dimensional din H^N este considerată ca o *hipersuprafață închisă.*

Prin urmare, o hipersuprafață poliedrală în H^N mărginită (v. definiția 1). ar putea fi *închisă* sau *deschisă.*

Fie în H^N două hipersuprafețe S_1^N și S_2^N; dacă există o transformare topologică (biunivocă și bicontinuă) care transformă hipersuprafața S_1^N în S_2^N se spune că hipersuprafața S_1^N este *homeomorfă* cu hipersuprafața S_2^N.

În tot ce urmează de aici înainte, vom lua în considerație numai hipersuprafețe poliedrale mărginite închise sau deschise care satisfac următoarele două definiții:

Definiția 1. Fie în H^N o *hipersuprafață* S^N *mărginită*; spunem că S^N este închisă dacă este *homeomorfă* cu o hipersferă.

Se spune că o astfel de hipersuprafață este din punct de vedere topologic de *genul zero.*

Definiția 2. Fie în H^N o hipersuprafață S^N mărginită; spunem că S^N este *deschisă* dacă este *homeomorfă* cu o hipersferă cu o singură gaură.

Definiția 3. Spunem că *figura* S^N din H^N *mărginită* și închisă este *mărginită* de o *hipersuprafață* S^N alcătuită din hiperplane de dimensiuni N−1, N−2 ... N−k ... 0.

Definiția 4. Spunem că o hipersuprafață S^N din H^N mărginită și deschisă este mărginită de un *„contur"* polidimensional alcătuit din hiperplane de dimensiuni N−2, N−3 ... N−k ... 0.

De exemplu, în spațiul 3 — dimensional, un poliedru este mărginit de suprafața poliedrală. O suprafață poliedrală mărginită și deschisă este mărginită de un contur poligonal.

Pentru o figură S^N din H^N mărginită și închisă un punct poate fi conținut în *interiorul* figurii sau pe hipersuprafața care o mărginește. De asemenea, pentru o hipersuprafață S^N din H^N mărginită și deschisă

un punct poate fi conținut în interiorul ei sau pe conturul polidimensional care o mărginește. De aceea cînd vorbim de intersecția a două figuri mărginite și închise S_1^N și S_2^N din H^N sau a două hipersuprafețe mărginite și deschise trebuie să specificăm dacă această intersecție conține sau nu puncte situate în interior.

Remarca 1. Pentru a evita confuzia între figura mărginită și închisă S^N și o hipersuprafață S^N corespunzătoare, vom nota prin F^N figura mărginită și închisă și prin S^N hipersuprafața corespunzătoare. Prin S^N vom nota totdeauna o hipersuprafață specificînd dacă este închisă sau deschisă.

Vom da acum următoarele definiții:

Definiția 5. Fie F_1^N, F_2^N două figuri mărginite și închise din H^N (hiperpoliedre de genul zero); spunem că F_1^N și F_2^N sînt *interior disjuncte* dacă intersecția lor conține numai puncte situate pe hipersuprafețele respective S_1^N, S_2^N care le mărginește. Notînd prin $\text{int}F_1^N$ și $\text{int}F_2^N$ *interioarele* respectiv ale lui F_1^N și F_2^N, aceasta revine la a scrie relațiile

$$\text{int}\, F_1^N \cap \text{int}\, F_2^N = \emptyset \tag{3_1}$$

$$F_1^N \cap F_2^N \neq \emptyset \tag{3_2}$$

Definiția 6. Fie S_1^N S_2^N două hipersuprafețe mărginite și *deschise* din H^N; spunem că S_1^N și S_2^N sînt *interior disjuncte* dacă intersecția lor conține numai puncte situate pe contururile polidimensionale C_1^N, C_2^N care le mărginește. Cu aceleași notații ca în cazul precedent, aceasta revine la a scrie relațiile:

$$\text{int}\, S_1^N \cap \text{int}\, S_2^N = \emptyset \tag{$3_1'$}$$

$$S_1^N \cap S_2^N = \emptyset \tag{$3_2'$}$$

Dacă relațiile (3_2) respectiv $(3_2')$ nu sînt satisfăcute, atunci a fortiori sînt satisfăcute relațiile (3_1) respectiv $(3_1')$ și spunem că F_1^N, F_2^N respectiv S_1^N, S_2^N sînt *disjuncte*

Remarca 2. O figură F^N *oarecare* din H^N mărginită și închisă sau o hipersuprafață oarecare S^N mărginită deschisă sau închisă este considerată ca fiind alcătuită dintr-un număr *finit* de poliedre (fețe în H^N) de dimensiuni $N-1$, $N-2$ ... $N-k$ .. 0.

4. Figuri sau configurații asemenea din H^N. Importanță mare are, pentru scopurile urmărite și definiția asemănării figurilor din H^N; în acest scop, să considerăm în H^N o hipersuprafață S^N mărginită, închisă sau deschisă; fie O un punct fix (indiferent dacă aparține sau nu lui S^N). Fie de asemenea P un punct oarecare aparținînd lui S^N și P' un punct situat pe dreapta $\overline{OP}$ astfel încît

$$\frac{\overline{OP}}{\overline{OP'}} = K \tag{4}$$

unde K este un număr real *determinat*. Mulțimea punctelor P' care satisfac condiția (4) determină o hipersuprafață $S^N(K)$ care *prin definiție* se numește hipersuprafața asemenea cu S^N și avînd raportul de asemănare K.

Din această definiție rezultă imediat sensul notației $S_{(K)}^N$; $s^N(K)$ reprezintă figura asemenea cu o figură dată S^N avînd raportul de asemănare K.

Dacă punctele P şi P' sînt situate *de aceeaşi parte* a punctului O atunci k $>$ O spunem că S^N (K) este *direct* asemenea cu S^N. Dacă P şi P' sînt situate *de o parte şi de alta* a punctului O spunem că S^N(K) este *invers* asemenea cu S^N şi avem K $<$ O. Dacă K $= 1$ spunem că S^N(K) este *direct* identică cu S^N iar dacă K $= -1$ spunem că S^N(K) este invers identică cu S^N.

În cele ce urmează *nu este necesar* să facem aceste distincţii şi de aceea vom vorbi numai de figuri asemenea *indiferent* dacă sînt direct sau invers asemenea. Tot astfel vom vorbi numai de figuri identice, *indiferent* dacă sînt direct sau invers identice.

5. Unele poliedre speciale în H^N.

1°. Hipercubul. Vom urma, ca şi pînă acum, metoda geometrică de expunere a geometriei euclidiene N-dimensionale : să considerăm definiţia geometrică a cubului cu N dimensiuni. Deplasînd în plan un segment de dreaptă paralel cu el însuşi într-o direcţie perpendiculară pe direcţia lui cu o distanţă egală cu lungimea sa obţinem o figură care este un patrat adică un cub bidimensional. În mod analog, deplasînd patratul într-o direcţie perpendiculară pe planul său cu o distanţă egală cu latura sa vom descrie un cub cu trei dimensiuni. Pentru a obţine un cub cu patru dimensiuni facem aceeaşi construcţie : luăm în spaţiul cu patru dimensiuni un plan cu trei dimensiuni, îl deplasăm în direcţia perpendiculară pe acest plan tridimensional cu o distanţă egală cu lungimea muchiei (prin definiţie o dreaptă este perpendiculară pe un plan de dimensiune K dacă este perpendiculară pe un plan de dimensiune K dacă este perpendiculară pe orice dreaptă din plan). La fel deplasînd un cub cu patru dimensiuni în dimensiunea a cincea, obţinem un cub cu cinci dimensiuni şi aşa mai departe. În felul acesta putem obţine un cub cu N dimensiuni. Un cub de dimensiune N este alcătuit din cuburi de dimensiunile : N$-$1, N$-$2 ... N$-$K ... 0. În mod asemănător se pot construi în H^N hiperparalelipipede drepte sau oblice.

2°. Hipertetraedrul sau simplexul de dimensiune N este cel mai simplu poliedru din H . Pentru scopurile noastre, ne interesează în mod special numărul de tetraedre de dimensiuni N$-$1, N$-$2 ... N $-$ K ... 0 care alcătuiesc un tetraedru de dimensiune N din H^N. Formula(2') ne arată că un hiperplan de dimensiunea zero (punct) rezultă din intersecţia celor N hiperplane de dimensiune N$-$1. Configuraţia rezultă din intersecţia celor N hiperplane de dimensiune N$-$1 este deschisă. Ea se închide cu cel puţin un hiperplan de dimensiune N$-$1 care se adaugă la cele N hiperplane deja existente. Deci pentru a construi o figură închisă (hiperpoliedru) limitată de hiperplane, sînt necesare cel puţin N $+$ 1 hiperplane. Aceasta este hipertetraedrul. Numărul de hiperplane de dimensiuni N$-$1 este evident N $+$ 1 sau C^1_{N+1} însemnînd prin această noţiune numărul combinaţiilor a N $+$ 1 hiperplane de dimensiune N$-$1 luate cîte 1. Pentru a găsi numărul de hiperplane de dimensiune N $-$ 2, facem întîi în formula (2) N $-$ K $=$ N $-$ 2 ceea ce ne dă K $= 2$ deci avem

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} = H^{N-2}$$

Deci numărul de hiperplane de dimensiune N — 2 aparţinînd figurii este egal cu numărul combinaţiilor a N + 1 hiperplane de dimensiune N — 1 luate cîte 2 adică egal cu C^2_{N+1}. De asemenea făcînd în formula (2) N — K = = 3 găsim K = 3 adică

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} \cap H_3^{N-1} = H^{N-3}$$

Deci numărul de hiperplane de dimensiune N — 3 aparţinînd figuri este egal cu numărul combinaţiilor a N + 1 hiperplane de dimensiune N — 1 luate cîte 3 adică egal cu C^3_{N+1}. În general, numărul de hiperplane de dimensiune N — p se obţine făcînd în formula (2) $N - K = N - p$ ceea ce ne dă k = p adică avem

$$H_1^{N-1} \cap H_2^{N-1} \ldots\ldots H_p^{N-1} = H^{N-p}$$

Deci numărul de hiperplane de dimensiune N—p aparţinînd figurii este egal cu numărul combinaţiilor a N + 1 hiperplane de dimensiune N — 1 luate cîte p adică cu C^p_{N+1}. Rezultatele obţinute sînt rezumate în următorul tablou :

N—1	N—2	N—3	....	N—p	....	1	0
C^1_{N+1}	C^2_{N+1}	C^3_{N+1}	....	C^p_{N+1}	....	C^{N+1}_{N-1}	C^N_{N+1}

în care prima linie reprezintă dimensiunile hiperplanelor din H iar a doua numărul de hiperplane corespunzătoare acestor dimensiuni.

6. Consideraţii asupra măsurării figurilor mărginite şi închisedin H

Ca şi în geometria euclidiană plană sau tridimensională, în geometria N-dimensională apare problema măsurării figurilorr mărginite şi închise adică problema (hiper) volumului lor. Este cunoscut modul cum se defineşte, pentru o figură oarecare N-dimensională hipervolumul ei precum şi modurile cum se pot deduce din definiţia generală hipervolumele diferitelor figuri particulare ca de exemplu, hipercub, hiperprismă, hiperpiramidă, hipersferă, etc.

Ca şi pînă acum, relativ la problema hipervolumului vom lua în consideraţie numai ceea ce este în directă legătură cu scopul urmărit. În acest sens vom da definiţia care urmează :

Definiţia 7. Fie F^N o figură mărginită şi închisă din H^N în care sînt incluse K figuri închise identice numite unitare (e vorba de hiperpoliedre de genul zero) astfel încît : oricare două figuri unitare sînt sau disjuncte sau interior disjuncte şi orice punct aparţinînd lui F^N (fie pe suprafaţă fie în interior), aparţine şi unei figuri unitare. Spunem că figura F^N, *are măsura (hipervolumului) k prin figura unitară u.* Este de remarcat că deoarece k este un număr natural, această definiţie se referă *numai la acele hipervolume care sînt numere întregi şi pozitive.* Figura unitară u ar putea fi un hipercub, hiperparalelepiped etc. În orice caz ea trebuie să satisfacă definiţia precedentă.

CHIMIA RADICALILOR LIBERI

Dr. *DINU ZĂVOIANU*, București

Radicalul liber este o moleculă care conține la unul din atomii ei un orbital parțial ocupat, de un electron singuratic. Se mai spune că orbitalul respectiv este nepopulat sau are un electron neîmperechiat. Deci radicalul liber posedă un *număr impar* de electroni. Cei mai obișnuiți și mai importanți sînt radicalii care au orbitalul neocupat la un atom de de carbon. Se cunosc și radicali liberi cu un orbital neocupat la un atom de oxigen sau de azot. Prin urmare radicalul liber prezintă caracterul unui atom liber monovalent (de exemplu atomul de hidrogen sau de clor), desprins într-un mod oarecare din molecula respectivă. Radicalul liber este neutru din punct de vedere electric, spre deosebire de ioni, care au un număr mai mare de electroni (ioni negativi) sau mai mic (ioni pozitivi) decît sarcina nucleară a atomului caracteristic.

Faptul că radicalii liberi au orbitalul neocupat explică marea lor reactivitate. Din acest punct de vedere, radicalii liberi se clasifică în două grupe: unii dotați cu o reactivitate extremă și din cauza aceasta cu o viață foarte scurtă, alții care, deși foarte reactivi, sînt totuși mult mai stabili și au în consecință o viață lungă. Din prima grupă a radicalilor liberi reactivi fac parte radicalii alchilici (metil, etil și fenil) iar din grupa a doua fac parte radicalii aromatici cu structură mai complicată (trifenilmetil și derivații săi).

Radicalii liberi cu viața scurtă joacă adesea un rol important ca intermediari în reacții chimice.

Radicalii liberi cu viață scurtă

Radicalii liberi pot lua naștere în următoarele reacții: descompunerea termică; descompunerea fotochimică; transferul de electroni.

Descompunerea termică. Prin încălzirea tetrametil sau tetraetil plumbului s-au obținut radicalii metil și etil, după schema:

$$H_3C : \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\ddot{P}b}} : CH_3 \longrightarrow Pb + 4\,CH_3\cdot$$

$$C_2H_5 : \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\ddot{P}b}} : C_2H_5 \longrightarrow Pb + 4\,C_2H_5\cdot$$

După cum se vede, la descompunerea derivaților organo-metalici în faza gazoasă, are loc ruperea legăturilor dintre metal și carbon, care sînt cele mai slabe legături din moleculă.

Datorită existenței unui electron impar, localizat la atomul de carbon (și deci a unei energii mari, durata de viață a radicalilor metil și etil este de numai 0,001 s (după care ei dimerizează); totodată sînt extrem de reactivi. La temperatura camerei ei reacționează cu cele mai felurite metale, dînd compuși organo-metalici. Reacțiile de dimerizare și de formare a compușilor organometalici sînt următoarele:

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

$$4CH_3\cdot + Pb \longrightarrow Pb(CH_3)_4$$

$$2\,CH_3\cdot + Hg \longrightarrow Hg(CH_3)_2$$

În realitate reacţia de dimerizare este mai complicată. Dimerizarea nu este posibilă prin simpla ciocnire bimoleculară, din cauză că cei doi radicali au un conţinut în energie egal sau mai mare decît energia necesară ruperii moleculei dimerului în cei doi radicali liberi iniţiali. Unirea a doi radicali liberi simpli (de ex. metilul $CH_3\cdot$) este posibilă numai prin ciocnire trimoleculară cu o moleculă de gaz inert, M, care absoarbe o mare parte a energiei reacţiei de recombinare :

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot + M \longrightarrow CH_3 - CH_3 + M$$

Dacă fiecare ciocnire bimoleculară între doi radicali ar duce la o recombinare, viaţa radicalului liber ar fi mult mai scurtă decît cea observată în realitate, deoarece numărul ciocnirilor bimoleculare pe secundă este enorm de mare ($3.10^{11}1.mol^{-1}.s^{-1}$). Ciocnirile trimoleculare sînt mult mai rare decît cele bimoleculare (cca. 1/1000, în condiţii identice de presiune şi temperatură). În modul acesta se explică viaţa relativ lungă a radicalului liber în raport cu durata unei ciocniri bimoleculare, care este de ordinul 10^{-13} secunde.

Radicalii liberi se mai pot stabiliza şi prin reacţii de perete. Rolul peretelui tubului de reacţie constă în absorbirea energiei eliberate în reacţia de dimerizare. Radicalul liber se poate fixa sau absorbi pe perete şi rămîne în această stare pînă la o ciocnire cu un nou radical venit din faza gazoasă. Influenţa peretelui poate fi stabilită prin varierea raportului dintre suprafaţă şi volum ; mărind diametrul tubului, în reacţia de obţinere a metilului, de la 6 mm şi 15 mm, timpul de înjumătăţire creşte la 0,015s.

Această lipsă a tendinţei de recombinare prin ciocnire bimoleculară în fază gazoasă este caracteristică pentru radicalii mici (ca radicalul metil sau atomii liberi de hidrogen). În cazul radicalilor mai mari este posibilă recombinarea bimoleculară, din cauza existenţei în molecula dimerului format a unui număr mare de legături, între care se repartizează energia liberată în reacţia de recombinare. O altă cale de stabilizare a radicalilor liberi, în afara reacţiei de dimerizare, o constituie reacţia de disproporţionare în care, un radical cedează un atom de hidrogen altui radical, dînd naştere unei alchene şi unui alcan, după schema :

$$2\,C_2H_5\cdot \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3 - CH_3$$

Reacţia de disproporţionare este des întîlnită în cazul radicalilor mai mari, în special în soluţie şi la reacţiile radicalice avînd loc pe suprafeţe metalice.

La descompunerea termică a derivaţilor tetraalchilaţi ai plumbului nu se pot obţine radicali alchili superiori (de exemplu din tetrapropil şi tetrabutil plumb nu se obţin radicalii propil şi butil). În condiţiile experienţei, aceşti radicali alchili superiori se descompun cu formarea radicalilor metil şi etil :

$$Pb(C_4H_9)_4 \longrightarrow Pb + 4\,C_4H_9\cdot$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2\cdot \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2 + CH_3\cdot$$

$$CH_2 = CH_2 + CH_3 - CH_2.$$

Radicalul metil se poate obține cu randament cantitativ la încălzirea azometanului la 400°C :

$$CH_3 - N = N - CH_3 \longrightarrow N_2 + 2\,CH_3\cdot$$

Un alt exemplu de obținere a radicalilor liberi este descompunerea termică în soluție a peroxizilor de acil în care are loc ruperea legăturii dintre cei doi atomi de oxigen peroxidici, care este cea mai slabă legătură din moleculă. Reacția are loc pe la 60—100°. Peroxidul de acetil dă naștere radicalului acetoxi care trece, prin eliminare de bioxid de carbon, în radicalul metil :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow 2\,CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\cdot \longrightarrow 2\,CH_3\cdot + 2\,CO_2$$

Reacția este generală ; din peroxidul de propionil se formează radicalul etil, $CH_3-CH_2\cdot$, iar din peroxidul de benzoil, radicalul fenil, $C_6H_5\cdot$.

Tot prin descompunere termică, se pot obține radicali liberi, la încălzirea slabă (80—100°) a azonitrililor :

$$(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}-N = N-\underset{\underset{CN}{|}}{C}(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + 2\,(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot$$

Acești radicali nu sînt stabili și se dimerizează rapid :

$$2\,(CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}\cdot \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\underset{CN}{|}}{C} - \underset{\underset{CN}{|}}{C}(CH_3)_2$$

Prin descompunerea termică a tetracetatului de plumb apar radicalii liberi metil și acetoxi, care elimină CO_2 dînd tot $CH_3\cdot$:

$$Pb\,(CH_3\,COO)_4 \longrightarrow Pb\,(CH_3COO)_2 + 2\,CH_3COO\cdot$$

$$2\,CH_3COO\cdot \longrightarrow 2\,CH_3\cdot + 2\,CO_2$$

$$2\,CH_3\cdot \longrightarrow CH_3-CH_3$$

Descompunerea fotochimică

Sub influența razelor ultraviolete, prin absorbția unei cuante de energie, acetona se rupe într-un radical metil și un radical acetil, care la rîndul său se descompune repede în metil și oxid de carbon :

$$CH_3-CO-CH_3 \longrightarrow CH_3-CO\cdot + CH_3\cdot$$

$$CH_3-CO\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CO$$

$$2\,CH_3\cdot \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

Apariția radicalului acetil a fost stabilită prin izolarea produsului de dimerizare, diacetilul, și prin reacția cu PbO_2, care duce la acetat de plumb, $Pb\,(OCOCH_3)_2$.

$$2\,CH_3-CO\cdot \longrightarrow CH_3-CO-CO-CH_3$$

$$2\,CH_3-CO\cdot + PbO_2 \longrightarrow Pb(OCOCH_3)_2$$

Trifluoriodmetanul reacţionează la iradiere cu lumina ultravioletă cu mercurul, formînd iodura de trifluormetilmercur. Reacţia are loc cu formarea intermediară a radicalului liber trifluormetil

$$F_3CI \xrightarrow{h\nu} F_3C\cdot + I\cdot$$

$$F_3C\cdot + Hg \longrightarrow F_3C - Hg\cdot$$

$$F_3C - Hg\cdot + I - CF_3 \longrightarrow F_3C - HgI + \cdot CF_3 \text{ etc.}$$

S-a stabilit că la efectuarea reacţiei $CH_3I + Hg \xrightarrow{h\nu} CH_3 - HgI$ se observă de fiecare dată o perioadă de inducţie de 3—10 ore, pînă la apariţia iodurii de metilmercur în amestecul de reacţie. În toate cazurile se formează la început iodura de mercur şi abia după aceea începe formarea iodurii de metilmercur cu viteză apreciabilă.

Deci, rolul iodurii de mercur constă în furnizarea prin descompunere fotochimică a mercurului metalic fin divizat care reacţionează cu iodura de alchil :

$$Hg_2I_2 \xrightarrow{h\nu} Hg + HgI_2$$

La tratarea bromurilor de alchil cu staniu, la lumina solară se formează amestecuri de compuşi R_2SnBr_2 şi R_3SnBr :

$$2\ RBr + Sn \xrightarrow{h\nu} R_2SnBr_2$$

Obţinerea radicalilor liberi prin transfer de electroni

La electroliza acetatului de sodiu, la anod se formează etan şi bioxid de carbon, după shema :

$$2\ CH_3COONa \rightleftharpoons 2\ CH_3COO^- + 2\ Na^+$$

$$\text{la catod : } 2\ Na^+ + 2\ e \longrightarrow 2\ Na\cdot$$

$$2\ Na\cdot + 2\ HOH \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

$$\text{la anod : } 2\ CH_3COO^- - 2\ e \longrightarrow 2\ CH_3COO\cdot$$

$$2\ CH_3COO\cdot \longrightarrow 2\ CH_3\cdot + 2\ CO_2$$

În felul acesta se explică formarea produşilor : metan, acetat de metil şi alcool metilic, în afara obţinerii produsului principal, etanul.

$$2\ CH_3\cdot \longrightarrow CH_3 - CH_3 \text{ produs principal de reacţie}$$

$$CH_3\cdot + CH_3COO\cdot \longrightarrow CH_3COOCH_3$$

$$CH_3\cdot + HO\cdot \longrightarrow CH_3OH$$

$$CH_3\cdot + HOH \longrightarrow CH_4 + HO\cdot$$

În cazul electrolizei propionatului de sodiu, se obţin următorii produşi :

$$2\ CH_3CH_2COONa \rightleftharpoons 2\ CH_3CH_2COO^- + 2\ Na^+$$

$$\text{la catod : } 2\,Na^+ + 2\,e \longrightarrow 2\,Na.$$

$$\text{la anod : } 2\,CH_3CH_2COO^- - 2\,e \longrightarrow 2\,CH_3CH_2COO.$$

$$2\,CH_3CH_2COO\cdot \longrightarrow 2\,CH_3CH_2\cdot + 2\,CO_2$$

Radicalii etil conduc la următorii compuși :

$$2\,CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$2\,CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3 - CH_3$$

$$CH_3CH_2\cdot + CH_3CH_2COO\cdot \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_2CH_3$$

La electroliza bromurii de propilmagneziu în eter etilic, produșii gazoși ai reacției constau din propan, etilenă și bioxid de carbon : în soluția electrolitului se formează : hexan, alcool etilic, alcool propilic și alcool amilic secundar :

$$C_3H_7MgBr \rightleftharpoons C_3H_7^- + MgBr^+$$

$$\text{la anod : } C_3H_7^- - e \longrightarrow C_3H_7.$$

$$C_3H_7\cdot + C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow C_3H_8\cdot + CH_3\dot{C}HOC_2H_5$$

$$CH_3\dot{C}H\,OC_2H_5 \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_5.$$

$$CH_3CHO + C_3H_7MgBr \longrightarrow CH_3CH(HO)\,CH_2CH_2CH_3$$

$$2\,C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_6 + CH_2 = CH_2$$

La electroliza iodurii de metilmagneziu în eter di-n-butilic radicalul metil extrage hidrogen din pozițiile α și β :

1) $$CH_3\cdot + C_4H_9OCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_4 + C_4H_9O\dot{C}HCH_2CH_2CH_3$$

$$C_4H_9O\dot{C}HCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow n-C_4H_9\cdot + CH_3CH_2CH_2CHO$$

$$2\,n-C_4H_9\cdot \longrightarrow C_4H_8 + C_4H_{10}$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3MgI \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$$

2) $$CH_3\cdot + C_4H_9O\,CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_4 + C_4H_9OCH_2\dot{C}HCH_2CH_3$$

$$C_4H_9OCH_2\,\dot{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow n-C_4H_9O\cdot + CH_2 = \dot{C}HCH_2CH_3$$

$$n-C_4H_9O\cdot + .MgI \longrightarrow n-C_4H_9OMgI \xrightarrow{HOH} n-C_4H_9OH + MgI(OH)$$

La reducerea electrolitică a cetonelor și a unor aldehide pe catod de mercur sau plumb, se formează cu randamente bune compuși organometalici. Astfel, la reducerea acetonei se formează diizopropilmercur și tetraizopropilplumb, după schema :

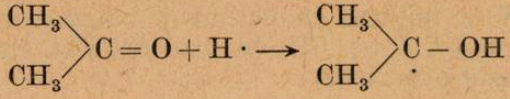
$$CH_3COCH_3 + 3\,H\cdot \longrightarrow H_2O + (CH_3)_2CH\cdot$$

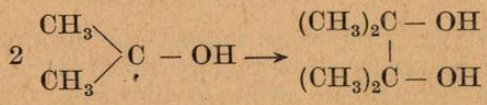
$$2\,(CH_3)_2CH\cdot + Hg \longrightarrow Hg(C_3H_7)_2$$

$$4\,(CH_3)_2CH\cdot + Pb \longrightarrow Pb\,(C_3H_7)_4$$

La reducerea electrolitică a cetonelor se formează de obicei și pinacone, iar la reducerea aldehidelor se formează glicoli. Aceste substanțe

sînt, probabil dimerii radicalilor liberi intermediari ce se formează la adiţia unui atom de hidrogen la compusul carbonilic.





Reacţiile radicalilor liberi în soluţie

Unele reacţii ale radicalilor liberi în soluţie sînt asemănătoare cu ale radicalilor liberi în fază gazoasă (de exemplu reacţiile cu metale ca Hg, Sn, analoge reacţiei radicalilor gazoşi cu oglinzi metalice). Alte reacţii sînt însă diferite. În soluţie, probabilitatea întîlnirii unui radical cu o moleculă a dizolvantului este mult mai mare decît a întîlnirii cu un alt radical. De aceea cele mai frecvente reacţii ale radicalilor liberi sînt reacţiile cu dizolvantul. Radicalii foarte reactivi, care sînt foarte bogaţi în energie potenţială, reacţionează neselectiv, cu prima moleculă întîlnită. Aceste reacţii necesită energie de activare foarte mică, deci viaţa radicalului în soluţie este foarte scurtă. Există, totuşi şi radicali mai puţini reactivi, care pot persista în soluţie pînă întîlnesc o moleculă suficient de reactivă sau un alt rdical cu care se combină.

Reacţiile radicalilor în soluţie se grupează în trei clase :

1. *Transfer de atomi de hidrogen de la molecule saturate la radicali.* Radicalii liberi foarte activi, bogaţi în energie potenţială extrag atomi de hidrogen din moleculele dizolvantului sau din orice alte molecule prezente şi se transformă prin aceasta în molecule saturate, în timp ce ia naştere un nou radical liber, care se poate stabiliza prin dimerizare sau disproporţionare.

De exemplu, la iradierea acetonei cu lumină ultravioletă, în solvent n-hexan, se formează radicalii metil care nu se stabilizează prin dimerizare pentru a forma etan, ci extrag un atom de hidrogen din hexan şi dau metan şi radicalul n-hexil, care se stabilizează prin disproporţionare conducînd la un amestec de n-hexan şi n-hexenă :

$$CH_3\cdot + C_6H_{14} \longrightarrow CH_4 + C_6H_{13}\cdot$$

$$2\ C_6H_{13}\cdot \longrightarrow C_6H_{12} + C_6H_{14}$$

Un alt exemplu de transfer de hidrogen a fost expus mai înainte în cazul obţinerii radicalului metil la electroliza iodurii de metilmagneziu în solvent eter di-n-butilic.

Reacţiile de transfer de hidrogen se întîlnesc ca reacţii elementare, în multe reacţii înlănţuite de mare însemnătate practică.

Astfel, la autooxidarea alchenelor, cercetarea cinetică a arătat că reacţia este înlănţuită *autocatalizată* (adică accelerată prin propriul produs de reacţie). Autooxidarea este iniţiată de *promotori*, adică de substanţe care dau naştere unor radicali liberi prin descompunere termică. Foarte adesea se întrebuinţează drept promotor peroxidul de benzoil :

$$C_6H_5CO-O-O-COC_6H_5 \longrightarrow 2\ C_6H_5CO-O\cdot$$

$$C_6H_5CO-O\cdot \longrightarrow C_6H_5\cdot + CO_2$$

Radicalul liber, inițiator de lanțuri de reacție, extrage un atom de hidrogen de la grupa CH sau CH_2 cea mai reactivă din moleculă (grupa CH_2 alilică, în cazul achenelor):

$$C_6H_5CO-O\cdot + CH_2 \longrightarrow C_6H_5COOH + CH\cdot$$

În modul acesta ia naștere un radical liber al alchenei, care se combină cu o moleculă de oxigen, dînd naștere unui radical liber al hidroperoxidului, capabil să extragă un atom de hidrogen dintr-o moleculă de alchenă:

$$\rangle CH\cdot + O_2 \longrightarrow \rangle CH-O-O\cdot$$

$$\rangle CH-O-O\cdot + CH_2 \longrightarrow \rangle CH-O-O-H + CH\cdot$$

Ultimele două reacții se repetă de un număr de ori, constituind lanțul de reacții propriu-zise. Reacțiile de întrerupere au loc prin combinarea a cîte doi radicali:

$$2\ \rangle CH-O-O\cdot \longrightarrow \rangle CH-O-O-CH\langle + O_2$$

În cazul autooxidării hidrocarburilor care posedă grupe CH_3, CH_2 sau CH saturate (adică legate de restul moleculei numai prin legături simple) mecanismul autooxidării este analog cu cel arătat în cazul alchenelor:

Inițiere: producere de $R\cdot$ sau $ROO\cdot$

Propagare: $R\cdot + O=O \longrightarrow R-O-O\cdot$

$$R-O-O\cdot + R-H \longrightarrow R-O-O-H + R\cdot$$

Întrerupere: $R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$

$R\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOR$ produși inactivi

$ROO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOOOR$

În cazul polimerizării olefinelor efectuate în soluție, radicalul polimer extrage un atom de hidrogen din molecula dizolvantului ceea ce conduce la o scădere a valorii gradului de polimerizare și la încorporarea în polimer a unor fragmente ale dizolvantului.

Reacțiile de transfer de atomi de hidrogen au loc prin mecanismul stării de tranziție:

$$R'.\ + H-R \longrightarrow R'\ldots H\ldots R \longrightarrow R'-H + R.$$

Energia noii legături, în curs de formare, contribuie la desfacerea vechilor legături. Cu cît această legătură (R—H) este mai slabă cu atît reacția va decurge mai ușor (viteza de reacție mare, energia de activare mică). Energia de legătură R—H variază în ordinea $R_{primar} > R_{secundar} > R_{tertiar}$. Aceasta înseamnă că atomul de hidrogen legat de un acehil terțiar este

cedat mai uşor, unui radical, decît atomul de hidrogen legat de un alchil secundar şi acesta decît un atom de hidrogen legat de un alchil primar.

Experimental s-a constatat că radicalul metil obţinut prin descompunerea fotochimică a dimetil mercurului, reacţionează cu etanul şi neopentanul (care conţin numai C—H primari) mai încet (energia de activare, $E = 8{,}2$ kcal/mol), decît cu n-butanul (care conţine şi C—H secundari, $E = 5{,}5$ kcal/mol), iar izobutanul (care conţine C—H terţiar) reacţionează cel mai repede ($E = 4{,}2$ kcal/mol).

S-a constat că un compus R—H cedează cu atît mai uşor un atom de H (unui radical), cu cît radicalul liber R ·, care se formează astfel, este mai stabil, adică mai sărac în energie potenţială (deoarece energia de conjugare a radicalui R · contribuie la ruperea legăturii R—H în starea de tranziţie). Se poate cita ca exemplu radicalul alil, ce se formează prin transferul unui atom de hidrogen din poziţia alilică a unei alchene, la un radical liber :

$$R' \cdot + -CH_2-CH=CH- \rightarrow R'-H + -\dot{C}H-CH=CH-$$

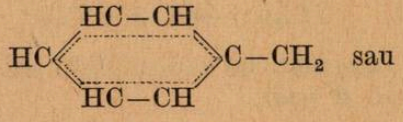
În radicalul alil, un orbital p, ocupat cu un singur electron, este vecin cu un orbital molecular π, ocupat cu doi electroni. Aceşti orbitali fuzionează în doi orbitali moleculari extinşi, care includ toţi cei trei atomi ai sistemului alilic. (Orbitalul de energie mai joasă este ocupat de doi electroni, cu spin opus ; cel de energie mai înaltă este ocupat de un singur electron.) Această stare se poate reprezenta, în teoria orbitalilor moleculari prin formula :

$$\overline{-CH-CH-CH-}$$

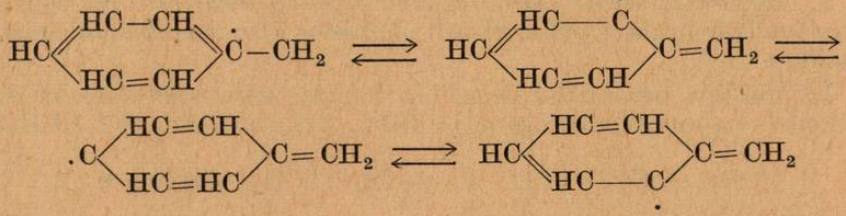
iar în teoria legăturilor de valenţă prin două structuri limită :

$$-\dot{C}H-CH=CH- \longrightarrow -CH=CH-\dot{C}H-$$

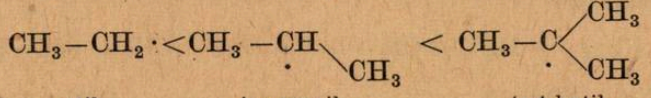
O stabilizare asemănătoare are loc în cazul radicalului benzil, în care electronul impar se conjugă cu sistemul de electroni π al nucleului aromatic :



sau



S-a constat experimental că radicalii alchil suferă o stabilizare cu atît mai avansată (mai slabă încă decît în sistemele alilice) cu cît atomul de carbon care posedă electronul impar are mulţi substituienţi alchilici :



etil izo propil terţ-butil

Această stabilizare se datorește probabil unui efect de hiperconjugare care are loc între electronii σ și π, sau unui efect inductiv al grupelor CH_3 respingătoare de electroni, care măresc densitatea de electroni la atomul de carbon radicalic. Radicalii $CH_3\cdot$ și fenil $C_6H_5\cdot$ în care asemenea efecte de stabilizare nu sînt posibile, sînt radicalii cei mai reactivi.

Radicalii metil, etil și fenil extrag hidrogen din acizi carboxilici, cum sînt acidul monocloracetic și acidul izobutiric și din alchil-benzeni, ca etilbenzenul, pe care îi transformă în radicali liberi conjugați, prea săraci în energie pentru a putea extrage la rîndul lor hidrogen din dizolvant. Acești radicali stabilizați pot exista în soluție un timp destul de lung pînă ce se întîlnesc cîte doi, dimerizîndu-se. De exemplu, la descompunerea peroxidului de acetil, într-o soluție de acid monocloracetic, în acid azotic, se formează acid diclorsuccinic :

$$CH_3\cdot + ClCH_2COOH \longrightarrow CH_4 + Cl\dot{C}HCOOH$$

$$2\ ClCHCOOH \longrightarrow \begin{matrix} ClCH-COOH \\ | \\ ClCH-COOH \end{matrix}$$

Dacă se tratează similar acidul izobutiric $(CH_3)_2CHCOOH$ se obține acid tetrametilsuccinic :

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-COOH \\ | \\ (CH_3)_2C-COOH \end{matrix}$$

În mod asemănător transferului de hidrogen are loc și transferul de atomi de halogeni, de la dizolvanți halogenați (de ex. tetraclorura de carbon) la radicali liberi. Astfel, radicalul metil, rezultat la descompunerea peroxidului de acetil, dă naștere reacției :

$$CH_3\cdot + CCl_4 \longrightarrow CH_3Cl + Cl_3C\cdot$$

$$2\ Cl_3C\cdot \longrightarrow Cl_3C-CCl_3$$

O comportare asemănătoare radicalului metil o prezintă și radicalii etil, n-propil, izopropil și fenil.

2. *Adiția radicalilor liberi la duble legături alchenice.* Ea constituie reacția fundamentală a polimerizării olefinelor prin mecanismul înlănțuit radicalic.

În prezența peroxizilor de acil, a luminii ultraviolete are loc adiția la alchene a compușilor halogenați : CBr_4, CCl_4, CCl_3Br, PCl_3, CH_3SiCl_3

$$CBr_4 + H_2C=CH-R \longrightarrow Br_3C-CH_2-CHBr-R$$

Mecanismul reacției este următorul :

$R'\cdot + CBr_4 \longrightarrow R'-Br + CBr_3\cdot$ (R' este un radical inițiator al reacției înlănțuite)

$$CBr_3\cdot + H_2C=CH-R \longrightarrow Br_3C-CH_2-\dot{C}H-R$$

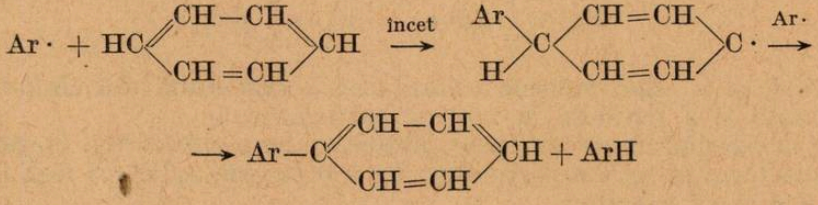
$$Br_3C-CH_2-\dot{C}H-R + CBr_4 \longrightarrow Br_3C-CH_2-CHBr-R + CBr_3\cdot$$

Adiția radicalului are loc la atomul de carbon cel mai puțin substituit adică mai bogat în hidrogen al dublei legături, deoarece în felul acesta se formează un radical secundar sau terțiar mai sărac în energie potențială, deci mai stabil decît radicalii primari. În acest fel se poate explica ordinea reactivității diferitelor alchene ca: etena, propena, izobutena sau etena stiren difeniletena asimetrică.

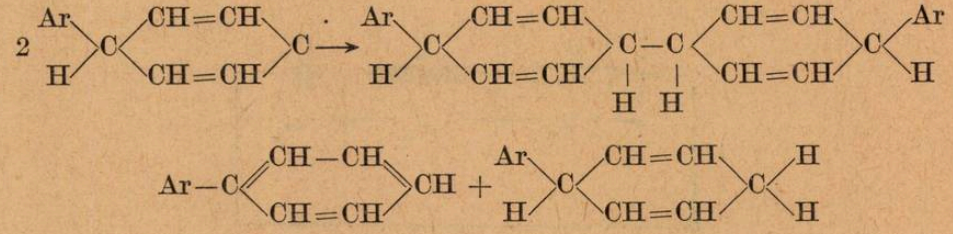
După același mecanism are loc și adiția aldehidelor la dubla legătură cu formare de cetone:

$$RCHO + R_2C = CR_2 \longrightarrow R - CO - CR_2 - CHR_2$$

3. *Reacții de substituție în seria aromatică.* Radicalii liberi rezultați la descompunerea termică a peroxidului de benzoil se adiționează la hidrocarburile aromatice dînd un intermediar radicalic care se stabilizează prin cedarea unui atom de hidrogen altui radical:

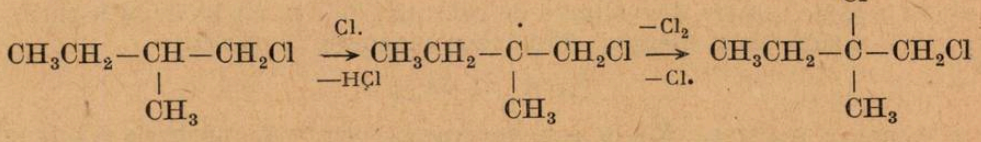


Intermediarul radicalic se poate stabiliza și prin dimerizare sau disproporționare:



Prin studii spectrale în ultraviolet și cu ajutorul spectrelor de rezonanță magnetică electronică s-a stabilit pentru radicalii alifatici o conformație plană.

Aceeași concluzie a fost trasă în urma reacțiilor unor compuși optic activi care decurg prin radicali liberi. Astfel, la clorurarea clorizopentanului care prezintă activitate optică se obține un compus racemic:



optic activ — radical cu structura plană — racemic

Obținerea compusului racemic indică existența unui radical cu structura plană.

OSCILAȚII DE ENERGIE ÎN CIRCUITELE ELECTRICE DE CURENT ALTERNATIV

Prof. *SFICHI ROMULUS*, Suceava

I. Introducere.

Analiza amănunțită a proceselor energetice ce au loc în circuitele electrice de curent alternativ pune în evidență nu numai transformările energiei electromagentice în căldură sau în alte forme de energie, ci și faptul că acumulările de energie în cîmpurile magnetic și electric legate de circuitele studiate, variază necontenit. Așa după cum se cunoaște, energia cîmpului magnetic W_m, legat de circuitul care are o inductanță L, și energia cîmpului electric W_e a condensatorului cu capacitatea C, sînt date de relațiile :

$$W_m = \frac{1}{2} L i_L^2 ; \qquad W_e = \frac{1}{2} C u_c^2 , \tag{1}$$

în care i_L și u_C sînt valorile instantanee a curentului din circuitul de inductanță și a tensiunii la bornele condesatorului.

Considerînd un circuit liniar, filiform și neramificat (fig. 1), rezultat din conectarea în serie a porțiunilor R, L și C, prin aplicarea legii a II-a a lui Kirchhoff, rezultă :

$$u = Ri + L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} + \frac{q}{c} = u_R + u_L + u_C \tag{2}$$

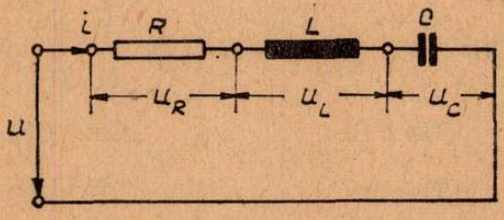


Fig. 1

Amplificînd ambii membrii ai ecuației (2) cu $i\mathrm{d}t = dq = C\mathrm{d}u_C$, se obține :

$$u\, i\, \mathrm{d}t = Ri^2\, \mathrm{d}t + Li\, \mathrm{d}i + Cu_C\, \mathrm{d}u_c = Ri^2\, \mathrm{d}t + \mathrm{d}(W_C + W_C) \tag{3}$$

Relația (3) pune în evidență faptul că energia elementară $u\, i\, \mathrm{d}t$ furnizată de sursa tensiunii aplicate în elementul de timp $\mathrm{d}t$, este consumată pe de o parte, pentru dezvoltarea de căldură ($Ri^2\, \mathrm{d}t$), iar pe de altă parte, pentru modificarea energiei cîmpurilor magnetic și electric

$$[\mathrm{d}\,(W_m + W_e)].$$

În timp ce mărimea $Ri^2\, \mathrm{d}t$ este totdeauna pozitivă, mărimile $u\, i\, \mathrm{d}t$ și $\mathrm{d}\,(W_m + W_C)$ pot avea atît valori pozitive, cît și negative, ceea ce înseamnă că în circuitul de curent alternativ considerat, în anumite momente sursa tensiunii aplicate poate deveni receptor de energie, iar cîmpurile pot deveni surse de energie.

Astfel, studiind vaiația valorii instantanee a puterii p dezvoltate în circuit pentru $u = U\sqrt{2} \sin \omega t$ și $i = I\sqrt{2} \sin (\omega t - \varphi)$, avem *) :

$$p = ui = 2\,UI \sin \omega t \sin (\omega t - \varphi) = UI\,[\cos \varphi - \cos (2\,\omega t - \varphi)]$$

Relația (4) arată că valoarea instantanee a puterii p variază cu pulsația tensiunii și curentului și deci viteza de intrare a energiei în circuitul considerat, variază tot timpul, spre deosebire de circuitele de curent continuu, în care energia intră uniform.

Caracterul proceselor energetice ce au loc în circuitele electrice de curent alternativ apare deosebit de clar prin examinarea a două cazuri extreme, și anume cazul circuitului electric pur rezistiv (sau perfect compensat) cînd $\cos \varphi = 1$ și cazul circuitului pur inductiv (sau capacitiv) cînd $\cos \varphi = 0$.

2. Cazul circuitelor electrice de curent alternativ cu $\cos \varphi = 1$

Pentru $\cos \varphi = 1$, adică pentru $\varphi = 0$, din (4) rezultă :

$$p = UI\,(1 - \cos 2\omega t) \tag{5}$$

Din (5), se deduce : $p_{max} = 2\,UI$, $p_{min} = 0$, iar puterea medie (egală cu puterea activă dezvoltată în circuit) este $p_m = P = UI$.

Din cele mai sus considerate ca și din reprezentarea grafică a valorilor instantanee u și i aflate în fază precum și a puterii instantanee p (fig. 2), rezultă că aceasta oscilează în jurul valorii sale medii $P = UI$ cu pulsația $2\,\omega$. Puterea p nu ia valori negative și prin urmare energia intră tot timpul în circuit și deși acest lucru se produce cu viteze diferite în diferitele momente

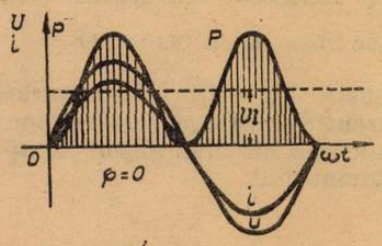


Fig. 2

totuși, pentru $\varphi = 0$ nu există retrocedarea de energie din circuit în sursa tensiunii aplicate. *În acest caz, toată energia pe care o absoarbe circuitul se transformă ireversibil în căldură.*

3. Cazul circuitelor de curent alternativ cu $\cos \varphi = 0$

Pentru $\cos \varphi = 0$, adică pentru $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$, din (4) rezultă :

$$p = \pm\, UI \sin 2\,\omega t, \tag{6}$$

din care se deduce : $p_{max} = UI$, $p_{min} = -\,UI$ și $p_{med} = P = 0$

---

* Conform identității trigonometrice : $2 \sin a \sin b = \cos (a - b) - \cos (a + b)$.

Din reprezentarea grafică a valorilor instantanee u, i şi p (fig. 3) pentru acest caz, ca şi din (6), rezultă că puterea din circuit oscilează în jurul axei absciselor cu pulsaţia 2ω.

Rămînînd pozitivă în decursul unui sfert de perioadă, în decursul următorului sfert de perioadă, puterea este negativă.

Spre deosebire de cazul precedent, în acest caz energia intră în circuit cînd $p>0$ şi se introduce din circuit, la sursa de tensiune aplicată, cînd $p<0$.

Este evident că în acest caz, *lucrul efectuat în circuit este, în medie nul, procesul energetic constînd numai din oscilaţiile de energie între sursa de tensiune aplicată şi circuit fără nicio transformare de energie eletromagnetică în alte forme de energie.* Energia care intră în circuit este acumulată

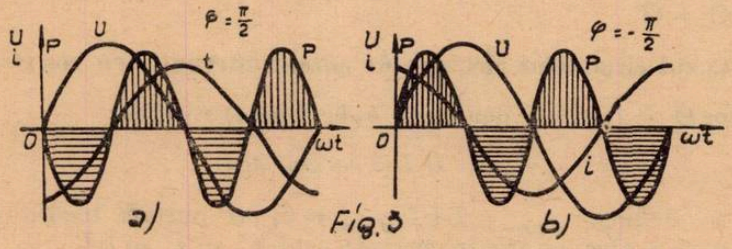
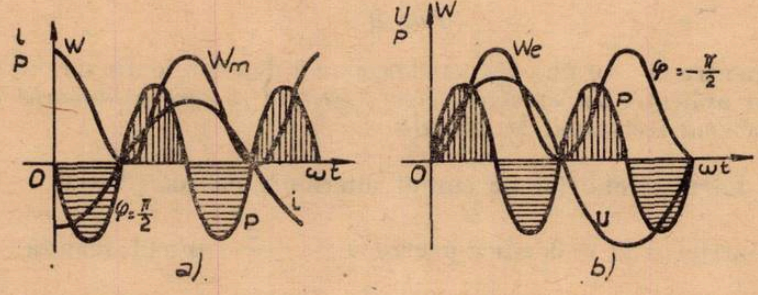


Fig. 3

temporar, în cîmpul magnetic cînd $\varphi = \frac{\pi}{2}$, sau în cîmpul electric, cînd $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ şi este cedată complet de aceste cîmpuri, la dispariţia lor.

Într-adevăr din reprezentarea grafică (fig. 4) a variaţiei puterii şi energiei în circuit, se observă că pentru $\varphi = \frac{\pi}{2}$ (fig. 4 a) energia acumulată în cîmpul magnetic $W_m = 1/2\ L\ i^2$, măsurată cu aria curbei puterii, creşte cu creşterea curentului, atinge valoarea maximă în momentul cînd curentul trece prin valoarea maximă absolută, apoi scade şi se reduce la zero, cînd curentul devine nul.



În mod analog, pentru $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ (fig. 4 b) energia acumulată în cîmpul electric $W_e = \frac{1}{2}\ Cu_C^2$, creşte odată cu creşterea teniunii u_C la bornele

condensatorului, atinge valoarea maximă cînd u_C trece prin valoarea maximă absolută, apoi scade şi se reduce la zero cînd u_c devine nulă.

Corespunzător cu aceasta, puterea — viteza de intrare a energiei în circuit — îşi schimbă semnul cînd energia acumulată în cîmpuri atinge valoarea maximă sau devine nulă.

Intensitatea oscilaţiilor energiei între sursa tensiunii aplicate şi cîmpurile circuitului se poate caracteriza prin valoarea maximă a vitezei de intrare a energiei în cîmpurile circuitului.

Pntru $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ această valoare maximă este egală cu amplitudinea curbei puterii instantanee, adică UI.

4. Cazul general al circuitelor electrice de curent alternativ cu $0 < \cos\varphi < 1$.

Pentru $0 < \cos \varphi < 1$, adică pentru $\frac{\pi}{2} > |\varphi| > 0$, rezultă tocmai relaţia (4) :

$$p = U I \left[\cos \varphi - \cos (2 \omega t - \varphi)\right],$$

$$p_{max} = UI (\cos \varphi + 1), \; p_{min} = U I (\cos \varphi - 1) \text{ şi } p_{med} = P = UI \cos \varphi$$

În fig. 5 sînt redate graficele de variaţie a tensiunii, curentului şi a puterii. Din expresia analitică a puterii p, ca şi din grafic, rezultă că aceasta oscilează cu pulsaţia 2ω în jurul unei axe paralele cu axa absciselor, dar deplasată deasupra acesteia cu valoarea puterii active a circuitului $P = U I \cos \varphi$.

În acest caz, deşi puterea instantanee capătă şi valori negative, totuşi fracţiunile de perioadă în decursul cărora ea rămîne pozitivă predomină şi ariile limitate de curba puterii, situate, deasupra axei absciselor,

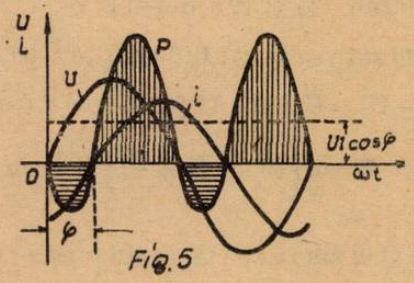


Fig. 5

depăşesc ariile limitate de această curbă sub axa absciselor. Rezultă deci, că energia pe care o primeşte circuitul de la sursa de tensiune este mai mare decît energia retrocedată de circuit acestei surse.

Prin urmare, *în circuitul cu $0 < \cos \varphi < 1$, există simultan şi un proces ireversibil de transformare a energiei electromagnetice în căldură şi un proces reversibil de oscilaţie a energiei electromagnetice între cîmpurile legate de circuitul considerat şi sursa de tensiune aplicată circuitului.*

În circuitele mai complexe decît cel considerat se poate produce, pe lîngă aceasta, atît transformarea energiei electromagnetice în lucru mecanic însoţită de oscilaţiile de energie dinte sursă şi cîmpuri, cît şi

trecerea ireversibilă a energiei în circuitele învecinate prin fenomenul de inducție electromagnetică.

Pentru o analiză mai profundă a acestui caz, vom scrie ecuația bilanțului energetic instantaneu al circuitului considerat (fig. 1) care rezultă din amplificarea ecuației (2) cu i:

$$p = ui = u_R i + u_L i + u_C i = Ri^2 + \frac{d}{dt}(W_m + W_e) \qquad (7)$$

Ecuația (7) arată că valoarea instantanee a puterii circuitului, adică viteza de trecere a energiei de la sursa de tensiune în circuit, reprezintă o sumă dintre $P_R = Ri^2 > 0$ — viteza de transformare a energiei electromagnetice în căldură- dezvoltată ireversibil în circuit și care se mai numește și *putere instantanee de pulsație*, și $p_x = \frac{d}{dt}(W_m + W_e)$ — viteza de trecere a energiei de la sursa de tensiune în cîmpurile legate de circuitul considerat numită și *putere instantanee oscilantă*.

Alegînd ca și mai înainte pentru simplificare tensiunea ca origine de fază, $U = U\sqrt{2}\sin\omega t$ și $i = I\sqrt{2}\sin(\omega t - \varphi)$, vom avea:

$$P_R = Ri^2 = u_R \cdot i = u_a \cdot i \qquad (8)$$

$$p_x = \frac{d}{dt}(W_m + W_e) = (u_L + u_C)\, i = u_r \cdot i \qquad (9)$$

în care u_a și u_r sînt componeta activă și respectiv componenta reactivă a tensiunii u și care rezultă din descompunerea *):

$$u = U\sqrt{2}\sin\omega t = U\cos\varphi\sqrt{2}\sin(\omega t - \varphi) + U\sin\varphi\sqrt{2}$$

$$\sin\left(\omega t - \varphi + \frac{\pi}{2}\right) = u_a + u_r$$

În aceste condiții relațiile (8) și (9), devin:

$$p_R = U\sqrt{2}\cos\varphi\sin(\omega t - \varphi)\, I\sqrt{2}\sin(\omega t - \varphi) = UI\cos\varphi$$

$$2\sin^2(\omega t - \varphi) = UI\cos\varphi\,[(1 - \cos 2(\omega t - \varphi)] > 0 \qquad (11)$$

$$p_x = U\sqrt{2}\sin\varphi\sin\left(\omega t - \varphi + \frac{\pi}{2}\right) I\sqrt{2}\sin(\omega t - \varphi) =$$

$$= UI\sin\varphi \cdot 2\sin(\omega t - \varphi) = \sin\left(\omega t - \varphi + \frac{\pi}{2}\right) =$$

$$= UI\sin\varphi\sin 2(\omega t - \varphi) \qquad (12)$$

Din expresiile (11) și (12) obținute pentru p_R și p_x se observă că componentele lor alternative sînt în cuadratură.

Menționăm că amplitudinea componentei alternative a puterii p_R, și anume $P = UI\cos\varphi$ — egală cu valoarea medie a puterii p_R ca și a

* Această descompunere e unică, deoarece se face în baza identității trigonometrice: $\sin a = \sin(a - b + b) = \sin(a - b)\cos b + \cos(a - b)\sin b = \cos b \sin(a - b) + \sin b \sin\left(a - b + \frac{\pi}{2}\right)$

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

puterii p, reprezintă *puterea activă*. Valoarea medie a puteii p_R este nulă, iar amplitudinea sa reprezintă *puterea reactivă* a circuitului $Q = U\,I \sin \varphi$.

Amplitudinea componentei alternative totale $p = p_R + p_x$, reprezintă puterea totală sau *puterea aparentă* $S = U\,I$.

Din consideraţiile de mai sus rezultă şi o intrepretare a sensului fizic al puterii reactive în circuitele electrice de curent alternativ, aceasta reprezentînd (în modul) *amplitudinea vitezei de variaţie a energie acumulate în cîmpul electromagnetic al circuitelor*.

Din expresiile P, Q şi S, rezultă că P şi S sînt totdeauna pozitive, însă Q este pozitivă numai pentru $\varphi > 0$, adică pentru circuitele inductive, iar pentru $\varphi < 0$, adică pentru circuitele capacitive, ea este negativă.

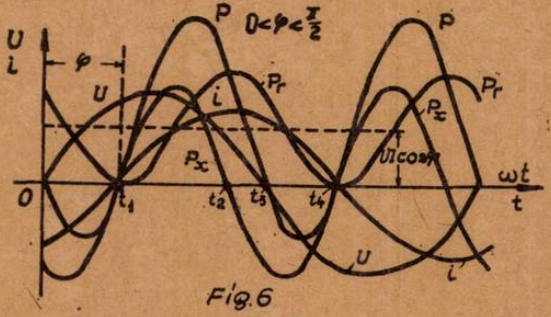


Fig. 6

Din expresiile analitice ale lui u, i, p_R şi p_x şi din reprezentarea lor grafică (fig. 6), pentru $0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$, rezultă că în momentul t_1, în care i trece prin zero, pînă în momentul t_2 cînd i atinge valoarea maximă pozitivă, avem $p > 0$ şi $p_x > 0$ şi deci energia vine de la sursa de tensiune în circuit transformîndu-se parţial în căldură, iar parţial fiind acumulată în cîmpurile legate de circuit, Din momentul t_2 pînă în momentul t_3, cînd tensiunea trece prin zero, $p > 0$, însă $p_x < 0$ şi, prin urmare, energia cîmpurilor începe să scadă, iar în circuit se transformă în căldură atît energia care vine de la sursa de tensiune, cît şi cea din cîmpuri.

Din momentul t_3 pînă în momentul t_4 al următoarei treceri prin zero a curentului i, $p < 0$ şi $p_x < 0$ iar energia care vine din cîmpuri se transformă parţial în căldură şi parţial este retrocedată sursei de tensiune aplicate circuitului. Pentru cazul $\varphi < 0$, procesele energetice decurg în mod analog.

Se observă că sursa de tensiune în intervalul în care energia acumulată de cîmpuri îi este retrocedată, se comportă ca un receptor de energie.

Oscilaţiile de energie în circuitele electrice de curent alternativ au o deosebită importanţă practică legată de circulaţia puterilor în reţelele electrice.

Studiul acestor oscilaţii preocupă pe numeroşi tehnicieni atît din domeniul construcţiei aparatelor şi maşinilor electrice cît şi din domeniul exploatărilor instalaţiilor electrice.

CĂTRE COLABORATORII NOȘTRI,

Articolele, notele și orice materiale destinate publicării în Revista de Fizică și Chimie, seria A, trebuie să fie redactate clar și concis (maximum 10 pagini dactilografiate la două rînduri) în două exemplare, însoțite de figuri desenate separat de text, cît mai sugestiv, de preferință în tuș pe calc. Fotografiile trebuiesc executate în contrast puternic alb-negru. Figurile și fotografiile trebuiesc trimise de asemenea în două exemplare.

Articolele trebuiesc semnate (dactilografiat) imediat sub titlu împreună cu titlul didactic și localitatea autorului.

Pe ultima pagină, pe ambele exemplare trebuie scrisă complet adresa autorului.

În același plic cu materialul, colaboratorii noștri sînt rugați să introducă și o carte poștală cu adresa proprie (la destinatar) pentru a ne ajuta în promptitudinea răspunsului.

Materialele nepublicate nu se restituie autorilor.

Pe adresa redacției primim propunerile și sugestiile Dvs. cu privire la tematica Revistei, note critice asupra articolelor publicate pînă acum.

Dorim ca Revista de Fizică și Chimie să vă fie de un real folos în activitatea Dvs. științifică și didactică.

Pentru a veni în sprijinul cititorilor care doresc să-și procure numere mai vechi din RFC, anunțăm că se mențin în vînzare, un an de la apariție, cîteva exemplare din fiecare număr la magazinele de anticariat ale Direcției de Expediere a Presei. Dăm adresa lor :

București : Bd. Magheru nr. 18, sector I ; Cluj : Str. Dr. Petru Groza nr. 32 ; Iași : Piața Unirii nr. 7 ; Timișoara : Str. 9 Mai nr. 3.

Pentru a vă asigura cu regularitate revista, și a avea completă colecția, abonați-vă pe o perioadă mai îndelungată.

Costul unui abonament anual lei 36.

Costul unui abonament pe 6 luni lei 18.

Comitetul de Redacție

I.P.I. c. 1151

Index 43459

Lei 3

B Astra

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL XI

5

MAI 1974
RFCABV 11 (10) 161—200 (1974)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

BD. REPUBLICII 55, SECTOR 3, BUCUREȘTI. Tel. 12.42.86.

SUMAR

Pag.

Prof. *D-tru. Manda*, Giurgiu

1. Despre „efectul Moraru" 161

Asist. *M. Contineanu*, București

2. Mecanismul radiolizei soluțiilor benzenice 171

Prof. univ. dr. *D. Milcoveanu*, prof. *I. Stoica*, Hunedoara

3. Exprimarea și interpretarea statistică a mărimilor și legilor termodinamicii 179

Ing. *Marin Triță*, București

4. Stabilitatea giroscopică a bicicletei 196

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Marin Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof. **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul XI nr. 5 mai 1974

DESPRE „EFECTUL MORARU"

Prof. *DUMITRU MANDA*, Giurgiu

Efectul Moraru este un fenomen fizic descoperit, prin aprofundarea fenomenului de electro-osmoză, de către dr. ing. D. Moraru de la INCERC Bucureşti.

Fenomenul de electro-osmoză reprezintă trecerea unui lichid polar printr-o diafragmă sau printr-un mediu poros, sub acţiunea unui cîmp electric continuu, şi care generează o presiune numită presiune electro-osmotică.

Fenomenul electro-osmotic este descoperit în 1807 de prof. F. F. Reuss iar „efectul Moraru", denumit ca atare în 1971 de către Henri Coandă, a fost descoperit de către inginerul român D. Moraru în 1967, adică după 160 de ani

Ecuaţiile stabilite pentru descrierea fenomenului electro-osmotic se datorează lucrărilor lui Helmholtz (1897), Perin (1904) şi Smolukosvski (1912). Ei au considerat un tub capilar ideal (fig. 1) la capetele căruia se stabileşte cîmpul electric E.

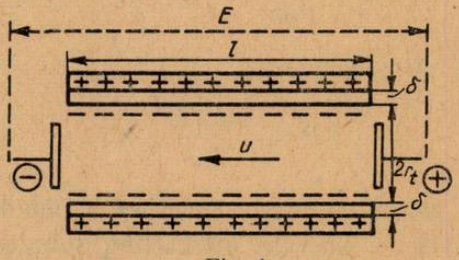


Fig. 1

Pe baza teoriei stratului dublu electric al lui Helmholtz, s-au putut stabili relaţiile şi noţiunile definitorii ale fenomenului şi anume :

$$\varsigma = \frac{2e}{\varepsilon} \cdot \frac{\delta}{r_i l} \qquad (1)$$

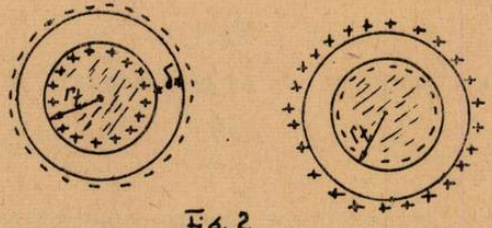


Fig. 2

unde ς este potenţialul electro-cinetic
e sarcina electrică a particulei
δ grosimea învelişului ionic (fig. 1 şi 2)

ε constanta dielectrică a lichidului
r_t raza capilarului (fig. 1 şi 2)
l lungimea capilarului (fig. 1 şi 2)

$$Q = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \frac{S\varepsilon\zeta}{\eta l} \cdot E \tag{2}$$

Q debitul capilarului
S aria capilarului
η viscozitatea lichidului capilar
E intensitatea cîmpului electric aplicat la capetele capilarului (fig. 1)

$$u = \frac{q_1}{300 \cdot 6\pi\eta r_t} \tag{3}$$

$$q_1 = \frac{\zeta \cdot \varepsilon r_t}{300} \tag{4}$$

$$u = \frac{\zeta\varepsilon}{300^2\, 6\pi\eta}, \tag{5}$$

unde u este viteza de migraţie a lichidului în capilar

$$P = \frac{4l\zeta\varepsilon E}{3\pi \cdot 300^2} = 4{,}7 \cdot 10^{-6}\, l\, \zeta\varepsilon E, \tag{6}$$

P = presiunea electroosmotică

$$P = \frac{4\pi\eta\lambda E}{\zeta\varepsilon} \tag{7}$$

unde λ reprezintă conductivitatea specifică a lichidului

Mai tîrziu, odată cu apariţia aplicaţiilor tehnice ale fenomenului, în special în geotehnică, cercetătorii elveţieni Schaad şi Haefeli (1947) au dat o descriere mai simplă şi mai utilă pentru aplicaţiile tehnice, condiţionînd formulele deduse de o serie de parametrii definitorii pentru mediul poros cu o structură capilară.

Pornind de la fenomenul de filtrare hidraulică, de la legea lui Darcy şi Poiseuille ei au propus o serie de expresii analoage :

$$u = K_e\, \Phi \tag{8}$$

(formula lui Darcy adaptată la electro-osmoză), unde

$$K_e = \frac{\zeta\varepsilon}{4\pi\eta}$$

este coeficientul de permeabilitate electro-osmotică şi variază pentru diferite medii poroase de la 1.10^{-5} la 20.10^{-5} cm^2/s V iar $\Phi = E/l$ (V/cm) este gradientul electric.

$$Q = K_e\, I\, \rho_z; \tag{9}$$

I este intensitatea curentului electric, ρ_z este rezistența specifică a mediului poros.

$$P = \frac{\lambda E}{K_e} \tag{10}$$

$$u_{total} = K\,(i + h_e) \text{ cu } h_e = K_e/K, \tag{11}$$

unde u_{total} este viteza totală de migrație datorită presiunii hidraulice și electro-osmozei; este prima încercare de a pune în evidență (1948) două din componentele fenomenului complex, de mișcarea unui fluid într-un mediu poros; K este coeficientul de filtrare hidraulică (cm/s); h_e este înălțimea specifică de sarcină electro-osmotică iar $i = h/l \approx p/l$ este panta hidraulică sau presiunea hidraulică specifică.

Cercetătorul sovietic O. Fridman din Leningrad (1964) este primul care propune o descriere complexă a fenomenului de migrație a unui fluid într-un mediu poros, ca rezultat al suprapunerii unor efecte. El pune în evidență gradientul de presiune hidraulică, osmotică, electro-osmotică și pe cel termic sub forma ecuației:

$$u = -\operatorname{grad}\,(K_f\,\Phi_f + K_e\,\Phi_e + K_t\,\Phi_t + K_0\Phi_0) \tag{12}$$

unde u este viteza totală a migrației fluidului în mediul poros; K_f coeficientul de filtrare hidraulică, Φ_f este funcția potențialului hidraulic (presiunea dinamică) K_e este coeficientul de filtrare electroosmotică, Φ_e este funcția potențialului electroosmotic (presiune electroosmotică), K_t este coeficientul de termodifuzie, Φ_t funcția potențialului termic, K_0 este coeficientul de permeabilitate osmotică, Φ_0 este funcția potențialului de umezire (umiditatea absolută).

Acesta era stadiul problemei cînd în 1960 ing. Moraru a declanșat studierea aprofundată a fenomenului electroosomotic legat de combaterea umezelii în construcții. Cercetările desfășurate de el în perioada 1960—1967, l-au condus la o serie de concluzii importante, care ulterior au constituit baza conturării unui fenomen fizic complex definit în 1971 de către savantul H. Coandă drept „efectul Moraru".

Aceste concluzii inedite, dovedite mai întîi experimental și apoi exprimate matematic, sînt pe scurt următoarele:

— fenomenul de capilaritate referitor la un mediu poros real nu se produce uniform nici în sensul migrației (ascensiunea capilară) nici transversal. Situația se datorează condițiilor termodinamice radical diferite față de mediul exterior și în primul rînd evaporării care influențează ulterior condițiile pe contur. În consecință cotele mai depărtate de sursă conțin o cantitate mai mică de lichid decît cele mai apropiate, porii exteriori conțin mai puțin lichid decît cei interiori, sărurile recristalizate datorită migrației soluției sînt mai abundente în porii exteriori decît în cei interiori; eflorescențele saline apar cu precădere la limita externă a zonei invadate de migrația capilară.

— migrația capilară trebuie văzută la nivelul stratului dublu electric, prin polarizarea ionilor și micelelor antrenați în migrație. Potențialul electrocinetic și grosimea stratului difuz, imprimă sarcina peretelui capilar, în funcție de structura electrolitului de bază și de concentrația ionilor;

— se constată, în fenomenul de migrație capilară, că înaintea saturării porilor cu lichid polar, se produce o modificare importantă a stării electrochimice;

— datorită variației salinității lichidului, sau datorită variației conținutului de electrolit de la punct la punct sau de la zonă la zonă, între două puncte i și j între care există asemenea variații, se pot constata diferențe de potențial electric, acestea constituind micropile electrice care pot fi identificate drept pile de concentrație;

— variația potențialului electric este ușor crescătoare pînă la limita zonei invadate prin migrație capilară, unde se înregistrează un salt în valoarea lui. Altfel spus, zona recristalizării sărurilor transportate într-un mediu poros datorită migrației capilare se caracterizează printr-un salt în valoarea potențialului electric, față de celelalte zone traversate de soluția migratoare;

— se definește cîmpul spațial al potențialului chimic într-un mediu poros care conține un lichid polar, mediu căruia i se impune din exterior o modificare generalizată a condițiilor de contur (termice, electrice, chimice, ș.a.);

— aplicarea unei diferențe de potențial electric continuu între două puncte m și n ale unui mediu poros, ale cărui capilare conțin o cantitate de electrolit, modifică aproape instantaneu, sub forma unui salt rezistența electrică (măsurată) între alte două puncte i și j ale aceluiași mediu, apoi rezistența electrică măsurată în timp, între punctele i și j, scade și se stabilizează la o valoare superioară celei inițiale, după care începe să crească din nou uniform în timp (fig. 3). Fenomenul se datorează reorientării moleculelor bipolare de apă la nivelul stratului dublu electric, în sensul cîmpului aplicat și care dirijează curgerea electroosmotică;

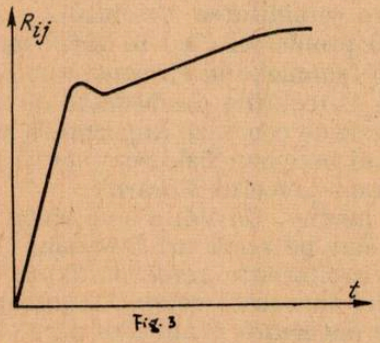


Fig. 3

— în curgerea electroosomotică a unui fluid polar care îmbibă un mediu poros cu structură capilară, apare o perturbare a presiunii în afara cîmpului electric dintre electrozi, în sensul apariției unei depresiuni la anod și a unei suprapresiuni la catod. Această perturbare determină o redistribuire a electrolitului în zona practic neinfluențată de cîmpul electric, perturbare care determină o migrație continuă din restul mediului poros, spre anod, de unde este preluat în transportul electroosmotic spre catod. Acest mecanism de transport continuu are caracterul unei pompe lente unidirecționale, în care corpul de pompă este mediul poros cuprins între cei doi electrozi, iar pistonul este presiunea electroosmotică.

Aceste aspecte noi în fenomenul electroosomotic au primit din partea autorului o fundamentare matematică, încă susceptibilă de dezvoltări, putînd constitui un izvor de idei pentru cercetări și aplicații variate.

În cele ce urmează încercăm să expunem esența „efectului Moraru", sub aspectul ei formal, așa cum a fost prezentată de autor, nu înainte însă de a încerca o „definiție" a acestui efect.

„Transportul electroosmotic a unui fluid polar care parcurge un mediu poros neutru, implică perturbații termodinamice în jurul electrozilor; acesta antrenează o redistribuire a parametrilor ce caracterizează cîmpul presiunilor, temperaturilor, concentrațiilor de ioni, etc".

Dacă se caracterizează și se adoptă ca în teoria fenomenelor ireversibile a lui Onsager parametrii de stare, adică fluxurile J_i și forțele X_i, sub forma unor ecuații liniare în care J_i și X_i stau în raport de conjugare, atunci se poate scrie că :

$$J_i = \sum_{i,k=1}^{n} L_{ik} X_k. \tag{13}$$

Coeficienții reciproci ($L_{ik} = L_{ki}$) sînt denumiți coeficienți fenomenologici de suprapunere a efectelor, de exemplu : termodifuzia, electroosmoza, fenomenele termoelectrice, etc., pe cînd coeficienții de tip L_{ii} sînt coeficienți de conductibilitate electrică, termică, de permeabilitate hidraulică , etc.

Inginerul Moraru a stabilit, folosind teoria lui Onsager, ecuațiile termodinamice ale transportului soluțiilor de săruri în medii poroase cu structură capilară și ale fenomenelor conexe, care caracterizează „efectul Moraru".

Asimilînd mediul poros cu secțiuni scurte de tub capilar, să considerăm un asemenea tub străbătut de un curent de lichid format dintr-o suspensie de particule electrizate (micele și ioni) în prezența unui gradient de temperatură și a unei diferențe de potențial, aplicate la capete (neglijînd variațiile de volum ale tubului capilar).

În tubul capilar se pot găsi m specii de particule, particulele de specia i fiind în număr de N_i. Ecuația fundamentală a termodinamicii fenomenelor cvazistatice reversibile fiind :

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + \sum_{i=1}^{n} A_i\,\mathrm{d}a_i, \tag{14}$$

și cum energia depinde și de variația numărului de particule N_i, atunci funcția U trebuie să fie de forma :

$$U = U\mathrm{d}\,(S, a_i, N_i) \tag{15}$$

și atunci (14) devine :

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial S}\mathrm{d}S + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial U}{\partial a_i}\,\mathrm{d}a_i + \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial U}{\partial N_j}\,\mathrm{d}N_j \tag{16}$$

Dacă se introduce mărimea : $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{s,a_i}$ numită potențialul chimic al speciei i de particule, atunci (14) devine :

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + \Sigma A_i\,\mathrm{d}a_i + \Sigma\,\mu_i\,N_i, \tag{17}$$

de unde rezultă

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} - \frac{1}{T}\Sigma A_i\,\mathrm{d}a_i - \frac{1}{T}\Sigma\mu_i\,N_i \tag{18}$$

sau scrisă ca diferențială totală a funcției (15):

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \sum \frac{\partial S}{\partial a_i} da_i + \sum \frac{\partial S}{\partial N_i} dN_i. \quad (19)$$

Comparînd (18) cu (19) se obțin relațiile:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{ai,Ni} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{U,Ni} = -\frac{A_i}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{s,ai} = -\frac{\mu_i}{T} \quad (20)$$

Ecuația generală a termodinamicii fenomenelor ireversibile este:

$$TdS = dU + dW - \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i; \ (i = 1,2 \ldots n) \quad (21)$$

în care μ_i este potențialul chimic al componentului i iar N_i este numărul de molecule din componentul i, care participă la proces.

De reținut că această ecuație a fost scrisă în ipoteza că în porțiuni finite dar suficient de mici, păstrîndu-se calitățile macroscopice, starea de echilibru termodinamic se atinge mult înaintea întregului sistem. Deci părțile sistemului (în sensul de mai sus) conțin suficienți parametri pentru a putea fi tratate statistic. Se presupune totodată, că oscilațiile în jurul stării de echilibru sînt mici (condiția cvasistatică).

În cazul tubului capilar studiat, notînd cu dn numărul de particule electrizate cuprinse în elementul de tub (volum) dV, sub acțiunea cîmpului electric $E = -\text{grad} \cdot \varphi$ sînt transportate sarcini electrice.

In starea de echilibru există relația: (22) $\varepsilon = \mu - e\varphi$ unde ε este potențialul electrochimic iar μ este potențialul chimic pentru un mol de sarcini, mobile. În acest caz ecuația (21) se scrie:

$$TdS = dU + (\mu - F\varphi)\ dn, \quad (23)$$

cu $F = eN$; F constanta lui Faraday și N numărul lui Avogadro.

Creșterea entropiei locale se stabilește derivînd (23) în raport cu timpul:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = 1/T \frac{\partial U}{\partial t} - 1/T(\mu - F\varphi)\frac{\partial n}{\partial t}. \quad (24)$$

În această relație $\frac{\partial U}{\partial t}$ se determină din legea conservării energiei și $\frac{\partial n}{\partial t}$ din legea conservării sarcinii electrice.

Cu ρ densitatea de sarcină și $\vec{i}$ vectorul densitate de curent se poate scrie legea conservării sarcinii electrice:

$$-\frac{\partial}{\partial t}(-\rho Nne) = \text{div}\ \vec{i} \quad (25)$$

$$\rho \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{F} \text{div}\ \vec{i}, \quad (26)$$

unde $-\rho Nne$ = sarcina unității de volum.

Notînd cu Φ_t fluxul de căldură, fiecare element de volum pierde datorită acestui flux o energie reprezentată prin $-\operatorname{div}\Phi_t$. În schimb aceeaşi unitate de volum îşi sporeşte energia prin aportul de energie electrică $(\vec{i}, \vec{E})$ şi de energie potenţială, prin creşterea sarcinii electrice a aceleiaşi unităţi de volum:

$$-\rho \operatorname{div}\vec{i} = \frac{\partial}{\partial t}(-\rho N n e)\,\varphi, \tag{27}$$

unde φ este potenţialul electric.

Scriind legea conservării energiei se obţine:

$$\rho\frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div}\Phi_t + (\vec{i}, \vec{E}) - \varphi \operatorname{div}\vec{i}. \tag{28}$$

Înlocuind în (24) pe $\frac{\partial n}{\partial t}$ şi $\frac{\partial U}{\partial t}$ din (26) şi respectiv (28) se obţine:

$$\rho\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}\frac{1}{T}\left[\vec{\Phi}_t + \frac{\mu}{F}\vec{i}\right] = \frac{1}{T}\left[(\vec{\Phi}_t - \frac{1}{T}\operatorname{grad} T) + (\vec{i}, \vec{E}) + T\operatorname{grad}\frac{\mu}{FT}\right] \tag{29}$$

Ecuaţia (29) are o extremă importanţă: variaţia locală de entropie se datorează aportului extern al unui flux de entropie, precum şi proceselor ireversibile din cadrul tubului capilar.

Ecuaţia (29) se poate scrie şi sub forma:

$$\rho\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{s} = \sigma \tag{30}$$

unde:

$$\vec{s} = \frac{1}{T}\left(\vec{\Phi}_t + \frac{\mu}{F}\vec{i}\right) \tag{31}$$

este densitatea fluxului de entropie;

$$\sigma = \frac{1}{T}\left[(\Phi_t - \frac{1}{T}\operatorname{grad} T) + (\vec{i}, \vec{E}) + \operatorname{grad}\frac{\mu}{FT}\right] \tag{32}$$

este creşterea locală a entropiei în unitatea de timp.

Trecînd la o scriere „Onsager" a densităţii fluxului de entropie (31) şi a creşterii locale a entropiei (32) se obţine:

$$\sigma = \frac{1}{T}\sum_1^n \Phi_{ti} K_i = \frac{1}{T}\Sigma\Phi_{t,i}\, T\, X_i, \tag{33}$$

unde K_i sînt coeficienţii proporţionali cu forţele generalizate X_i. Pe de altă parte fluxurile $\vec{\Phi}_t$ şi $\vec{i}$ sînt funcţii liniare de coeficienţii fenomeno-

logici, fiind susceptibile unei exprimări într-un sistem de ecuații cu matricea simetrică:

$$\begin{cases} \vec{\Phi}_t = -L_{11}\left(\frac{1}{T}\,\text{grad}\ T\right) + L_{12}\left(\vec{E} + \text{grad}\,\frac{\mu}{F}\right) \\ \vec{i} = -L_{21}\left(\frac{1}{T}\,\text{grad}\ T\right) + L_{22}\left(\vec{E} + \text{grad}\,\frac{\mu}{F \cdot T}\right) \end{cases} \quad \text{cu } L_{12} = L_{21} \qquad (34)$$

Ecuațiile precedente pot exprima termodinamica transportului soluțiilor de săruri în medii poroase cu structură capilară și fenomenele conexe, adică recristalizările pe suprafețe și migrația umidității prin capilaritate. Aceste ecuații fundamentează teoretic posibilitatea de combatere a unor fenomene.

Fenomenele de migrație a umidității, atît în sens unic cît și în ambele sensuri sînt fenomene termodinamic ireversibile. Deosebirea dintre ele constă în mărimea termenului negativ din ecuația (21), care, în cazul proceselor de migrație într-un singur sens, este cu mult mai mare decît în cele cu sens unic. Această precizare se justifică prin aceea că și în procesele reversibile se produc cristalizări, dar acestea se formează pe seama unei mici modificări a energiei interne U, și mai mult pe seama energiei libere. În acest caz, o parte din energia chimică ce se cheltuiește în proces, se scade din energia U și se adaugă energiei W, libere.

În schimb în procesele ireversibile (de migrație cu un singur sens) scăderile respective se operează atît pe seama energiei interne cît și pe seama energiei libere. Energia de rețea a structurii poroase de bază scade prin dilatarea ei ca urmare a fenomenelor de expansiune a mediului recristalizat în pori, cît și datorită recristalizării, care eliberează sub altă formă o parte din energia sistemului, adică energia liberă.

Pentru a se înțelege mai adînc fenomenele, trebuie analizată ecuația (29) prin care s-a stabilit că sub influența fluxului exterior de entropie, în cuprinsul elementului de volum dV a tubului capilar, se poate produce local o variație a entropiei care să provoace în cuprinsul acestuia fenomene ireversibile. Examinînd ecuația (29) pusă sub forma

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \text{div}\ \vec{s} = \sigma, \qquad (30)$$

rezultă că pentru a nu mai exista fenomene ireversibile, este necesar ca termenul σ să se anuleze, adică să aibă loc relația:

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} = -\,\text{div}\,\vec{s}, \qquad (35)$$

adică variația fluxului de entropie exterior să fie egală cu variația entropiei sistemului.

Însă, termenul σ nu se poate anula, iar egalitatea nu poate practic exista pentru că nu este concomitent satisfăcută legea conservării energiei exprimată prin ecuația (28). Cel mult, termenul σ poate fi făcut cît mai mic. Astfel, fiecare unitate de volum pierde datorită fluxului de căldură Φ_t o cantitate de energie ($-\text{div}\ \Phi_t$) primind în schimb prin migrația ionilor, energia electrică $(\vec{i}, \vec{E})$ și tot prin aceasta energia potențială datorită creșterii sarcinii unității de volum.

Revenind la expresia creşterii locale a entropiei,

$$\sigma = \frac{1}{T}\left[(\vec{\Phi}_i - \frac{1}{T}\,\text{grad}\,T) + (\vec{i}, \vec{E}) + T\,\text{grad}\,\frac{\mu}{FT}\right] \quad (1)$$

se observă că dirijarea fenomenului de migraţie prin intermediu potenţialului chimic este greu de făcut, deoarece depinde de structura fizico-chimică a materialului poros de tratat. În cazul migraţiei apei datorită umidităţii atmosferice, creşterea globală a entropiei nu se modifică, variaţiile de concentraţie manifestîndu-se în sistem în sens local, pe cînd în cazul migraţiei apei prin absorbţia capilară (din teren) se poate introduce în sistem o variaţie a potenţialului chimic, datorită prezenţei ionilor liberi care sînt antrenaţi odată cu umiditatea. Numai în cazuri excepţionale cum ar fi cele condiţionate de mediile agresive industriale la care s-ar asocia în anumite condiţii şi o umiditate atmosferică pronunţată, sau mediile caracteristic umede şi saline (de litoral), s-ar putea pune în evidenţă în mod special şi sensibil modificarea potenţialului chimic. De asemenea, fluxul de căldură Φ_i dirijat, în mod corespunzător, poate constitui un mod de drenare a umidităţii.

Ecuaţiile (29) sau (30) au calitatea de a pune împreună toţi factorii ce influenţează fenomenul termodinamic ireversibil, adică acei factori care-l determină de a fi mai mult sau mai puţin reversibil. Ele demonstrează destul de sugestiv că un mijloc mai eficace (şi mai economic) de a dirija migraţia umidităţii se poate obţine pe seama schimbului de energie electrică $(\vec{i}, \vec{E})$.

Rezultă, ca o concluzie, că termenul condiţionării reversibilităţii σ nu se poate anula ci poate fi micşorat prin variaţia unor parametri, cum ar fi de exemplu intensitatea cîmpului electric E, în cazul electrodrenării.

Un aspect important din punct de vedere practic, al „efectului Moraru" este cel legat de redistribuirea presiunilor. Pînă în prezent, nici autorul nu a reuşit să contureze matematic acest aspect, decît recurgînd la scrierea unor ecuaţii parţiale, valabile pentru cei trei „timpi" în care a presupus că s-ar putea descompune efectul:

— în cuprinsul mediului poros se produce un dezechilibru al regimului hidraulic, care este de origine termodinamică; în jurul electrodului pozitiv se produce o stare depresionară iar în jurul celui negativ o stare de suprapresiune.

Timpul I. Transportul electroosmotic creează o depresiune în jurul anodului şi o suprapresiune în jurul catodului;

Timpul II. Subpresiunea anodică produce o aspiraţie a fluidului din restul mediului poros, care tinde să restabilească echilibrul de presiune;

Timpul III. Continuarea transportului electroosmotic cu scăderea intensităţii curentului electric; creşterea rezistenţei electrice sub tensiune constantă.

Principalele ecuaţii care descriu practic „efectul Moraru" sînt următoarele:

$$Q_e = K_e\,\rho_z\,I \approx K_e U l \frac{1}{\ln\left(\frac{d}{r}\right)} \quad (36)$$

unde Q_e = debitul filtrului electroosmotic

U = diferența de potențial, l = lungimea electrozilor, d = distanța dintre electrozi, r = diametrul electrozilor.

Presiunea la catod este dată de relația :

$$p^{(-)} = p_a + \frac{p_e - p_a}{0{,}693} \ln r \tag{37}$$

unde presiunea electroosmotică p_e este dată de relația (6) sau (10) iar p_a este presiunea atmosferică.

Presiunea la anod este dată de relația :

$$p^{(+)} = p_a - \frac{p_e - p_a}{0{,}693} \ln r \tag{38}$$

aici r are altă semnificație, legată de forma tubulară a electrozilor folosiți de Moraru în metoda sa de electrodrenare a construcțiilor umede (fig. 4).

Diferența de presiune poate fi scrisă sub forma :

$$\Delta p = \frac{k_e \varrho_z I \eta}{\pi t k} \ln \frac{d}{r_e}, \tag{39}$$

r_e = raza electrodului, t = lungimea electrodului (vezi și fig. 5).

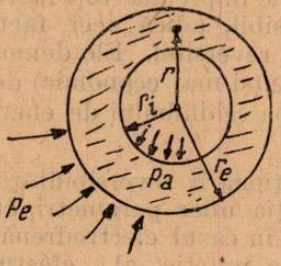


Fig. 4

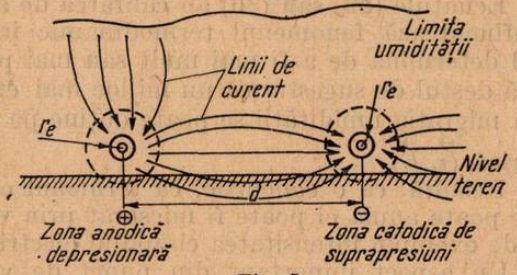


Fig. 5

Efectul Moraru are aplicații numeroase și probabil că încă multe altele vor putea să apară. Autorul l-a folosit cu succes în propriile metode de combatere a umezelii din construcții (fig. 5), precum și în metoda sa de desalinizarea mediilor poroase, cum ar fi de exemplu picturile murale (fig. 6).

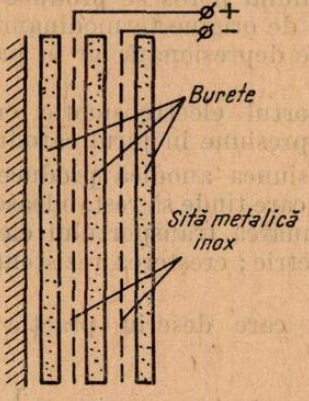


Fig. 6

Considerăm că prezentînd această valoroasă descoperire, a fizicii aplicate românești, am încercat nu numai a puncta pentru viitorime o prioritate, dar, să și atragem atenția, în calitate de colaborator al inginerului Moraru și să invităm la o participare științifică pe oricine sesizează alte aplicații sau dezvoltări ale efectului descoperit.

MECANISMUL RADIOLIZEI SOLUȚIILOR BENZENICE

Asist. *M. CONTINEANU*, București

a) Considerații generale

La radioliza soluțiilor diluate se manifestă efectul indirect al radiațiilor ionizante [1]. Conform acestei teorii, transformarea chimică a substanței dizolvate se produce prin intermediul moleculelor solventului, care găsindu-se în număr mult mai mare, absorb practic întreaga energie a radiațiilor.

Hidrocarburile aromatice suferă mai puține schimbări chimice prin iradiere cu radiații de mare energie în comparație cu alți compuși organici, ca de exemplu hidrocarburile alifatice. Rezistența mare a hidrocarburilor aromatice față de cele alifatice este determinată de existența sistemului de electroni π ai nucleului benzenic. Electronii π sînt delocalizați, adică liberi să se miște într-o regiune mare a sistemului molecular. În acest fel energia absorbită de ei este repartizată pe întreg ciclul aromatic, micșorînd astfel probabilitatea disocierii moleculelor ionizate sau excitate; energia de excitare fiind împrăștiată înainte de a se produce descompunerea moleculei.

Mărimea cea mai importantă ce caracterizează efectele radiațiilor o constituie randamentul radiochimic G [2]. El se definește ca numărul de atomi, radicali, ioni, și molecule excitate, care s-au format sau au dispărut în reacția radiochimică cînd se absoarbe o energie de 100 eV.

Pentru a ilustra comportarea sub acțiunea radiațiilor ionizante a hidrocarburilor aromatice în comparație cu cele alifatice, vom considera două hidrocarburi ciclice cu șase atomi de carbon, ciclohexanul și benzenul.

În tabelul I sînt prezentate proprietățile fizice ale celor două hidrocarburi, iar în tabelul II, comportarea lor sub acțiunea radiațiilor, scoțînd în evidență trăsăturile distincte ale efectelor radiațiilor asupra celor două substanțe [3].

Tabelul 1

Cîteva proprietăți fizice ale ciclohexanului și benzenului

	Ciclohexan	Benzen
Energia de disociere C—H	~85 Kcal	~102 Kcal
Starea excitată cea mai joasă	~7 eV	~5eV
Potențial de ionizare	~11,3 eV	~9,3eV
Viața medie a speciilor excitate în lichide pure	$>3\times10^{-10}$s	$3{,}3\times10^{-8}$s

Rezultă deci că randamentele radiochimice ale ciclohexanului (în general ale hidrocarburilor saturate) sînt în mod obișnuit cam de o sută de ori mai mari decît cele obținute de la benzen (hidrocarburi aromatice).

Pentru a ilustra și mai convingător insensibilitatea față de radiații a hidrocarburilor aromatice în comparație cu alte tipuri de substanțe se dau în tabela III randamentele radicalice G (R) obținute prin tehnica captării [4].

* Laboratorul de Radiochimie, Univ. București

Inokuti [4] a tratat teoretic problema excitării moleculelor hidrocarburilor aromatice prin ciocnire cu electroni. El a calculat secțiunile eficace de excitare ale electronilor π din benzen, obținînd valori foarte mari. Pentru comparație trebuie să spunem că secțiunile eficace de excitare ale

Tabelul 2

Rezultatele comparative ale radiolizei ciclohexanului și benzenului

	Ciclohexan	Benzen
$G(H_2)$	5,7	0,038
G (produs gazos principal)	$G(C_2H_4) = 0,14$	$G(C_{12}H_{10}) = 0,015$
G(alți produși)	$G(C_6H_{10}) = 2,5$	$G(C_{12}H_{10}) = 0,05$
	$G(C_{12}H_{12}) = 2$	$G(C_{12}H_{12}) = 0,024$
		$G(C_{12}H_{14}) = 0,007$
		G(polimer) = 0,78
Efectul temperaturii	Neglijabil în domeniul 77—298°K	Considerabilă descreștere sub punctul de topire +5,5°C

electronilor σ reprezintă numai 10% din cele ale electronilor π. Secțiunile eficace scad cu creșterea energiei electronilor incidenți, atingînd un palier pentru energii mari.

În ceea ce privește radioliza benzenului, există în literatură un număr apreciabil de lucrări. Fără a ne ocupa de analiza acestora, vom cita doar studiile care au fost întreprinse : radioliza benzenului în fază de vapori [5—7] iradierea γ a benzenului în stare lichidă [8—15] influența transferului liniar de energie asupra randamentelor radiochimice [16—20].

Tabelul 3

Randamentele de radicali liberi formați prin absorbția unei energii de 100 eV.

Substanța	G(radicali)
Benzen	0,85
Toluen	3,1
n-Xilen	6,3
Etilbenzen	9,0
n-Heptan	9,9
Ciclohexan	14,3
Eter	24,5
n-Octan	11,4
Dioxan	20
Metanol	24
Acetona	50
Cloroform	59,5

b) Mecanismul interacției radiațiilor γ cu substanța

Radiațiile γ își pierd energia lor prin efectul Compton [21], proces în care fotonul incident cedează o parte din energia sa unui electron pe care îl expulzează din moleculă, iar restul radiației este împrăștiată posedînd desigur energie mult mai mică.

Electronii Compton astfel formați au energie suficientă pentru a întreprinde la rîndul lor ionizări și excitări moleculare, transferînd cantități mici de energie moleculelor prin vecinătatea cărora trec. Pierderile de energie se datoresc interacției electrostatice cu electronii orbitali ai atomilor sau moleculelor mediului [2].

Dacă electronul Compton trece la o distanță mai mare de electronul orbital, atunci acesta va fi ridicat pe un nivel energetic superior, adică atomul sau molecula se va excita. Cînd electronul în mișcare trece la o distanță mai mică de electronul orbital, îl va expulza din moleculă dîndu-i

suficientă energie pentru ca acesta din urmă să poată întreprinde mai departe ionizări și excitări.

Pe de altă parte, electronii expulzați după ce își pierd energia prin interacții electrostatice cu electronii mediului ajung la energii termice (23). În hidrocarburi electronii termalizați, spre deosebire de mediile polare, nu sînt stabilizați prin solvatare.

Majoritatea electronilor deveniți termalizați se găsesc sub acțiunea cîmpului ionilor pozitivi, astfel încît ei sînt repede capturați de către aceștia, formîndu-se molecule excitate la starea de singlet sau triplet (raportul lor în benzen 3 : 1, naftalina 1 : 1).

c) Mecanismul formării stărilor excitate în radioliza benzenului [5—20]

Conform celor arătate la punctul (b), în procesul primar de absorbție a energiei de către moleculele de benzen (B) au loc următoarele procese :

$$B \rightsquigarrow B^+ + e \quad (1)$$

$$B \rightsquigarrow {}^1B \quad (2)$$

$$B \rightsquigarrow {}^3B \quad (3)$$

Reacția de recombinare :

$$B^+ + e \rightarrow {}^1B \quad (4)$$

$$B^+ + e \rightarrow {}^3B \quad (5)$$

Rezultă deci că moleculele excitate de benzen la starea de singlet (^1B) sau triplet (^3B) pot lua naștere atît prin acțiunea directă a radiațiilor cît și din neutralizarea unui ion pozitiv cu un electron.

Moleculele excitate sînt supuse proceselor intramoleculare de emisie radiativă (fluorescență, fosforescență), neradiativă

$$^1B \rightarrow B + h\nu_F \quad (6)$$

$$^1B \rightarrow B \quad (7)$$

$$^3B \rightarrow B + h\nu_P \quad (8)$$

$$^3B \rightarrow B \quad (9)$$

sau încrucișări de stări :

$$^1B \rightarrow {}^3B \quad (10)$$

Este de asemenea posibil ca energia de excitare să se concentreze asupra unei legături chimice ducînd la disocierea în radicali a moleculei ($< 10^{-13}$ s).

$$^1B \rightarrow R \quad (11)$$

$$^3B \rightarrow R \quad (12)$$

Radicalii R vor fi în principal ciclohexadienil și fenil. Utilmul se atașează la o moleculă de benzen pentru a da radicalul fenil ciclohexadienil.

După trecerea radiației ionizante se pot distinge în mediul supus iradierii regiuni („spur" în limba engleză, [24—26] caracterizate printr-o

concentrație mare în specii active (ioni, radicali, molecule excitate). Un mecanism de reacție trebuie să țină seama de procesele reciproce de dezactivare.

$$^3B + {}^3B \rightarrow {}^1B + B \tag{13}$$

$$^3B + {}^3B \rightarrow T_B + B \tag{14}$$

$$^3B + {}^3B \rightarrow 2B \tag{15}$$

cît și de fenomenul de difuzie al intermediarilor activi în afara zonelor. Variația în timp a concentrației moleculelor excitate în starea de triplet C_T se scrie [27—28] :

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D\nabla^2 C_T - k_s C_T + kC_T^2 \tag{16}$$

unde : D — coeficientul de difuzie al moleculelor excitate.
k_s — constanta de viteză pentru dispariția monomoleculară.
k — constanta de viteză pentru dispariția bimoleculară.

Reacțiile (13), (14), (15) capătă importanță deosebită în cazul iradierii cu radiații ce au transfer liniar de energie mare (protoni, particule α, etc.). Un transfer liniar de energie ridicat înseamnă o depozitare mare de energie în zonele locale de ionizare.

O dată cu creșterea transferului liniar de energie, crește probabilitatea de interacție a speciilor active existente în zonele locale de ionizare, și ca urmare scade numărul speciilor active intermediare disponibile pentru reacție.

Dovezi experimentale [20] atestă faptul că o parte a produșilor de radioliză a benzenului (hidrogen, bifenil, acetilenă) pot apare și dintr-un proces bimolecular, adică din două molecule excitate de benzen :

$$B^* + B^* \rightarrow H_2 \tag{17}$$

$$B^* + B^* \rightarrow nC_2H_2 \tag{18}$$

În legătură cu produșii de radioliză ai benzenului cît și cu mecanismul de radioliză s-au făcut studii care nu vor fi discutate în lucrare.

d) Caracterul stărilor excitate în radioliza benzenului

Analizînd mecanismul formării stărilor excitate prezentate mai înainte, putem afirma că în radiochimie spre deosebire de fotochimie moleculele excitate pot apare atît în procesul primar cît și în cel secundar. Formarea lor în procesul primar se realizează prin ciocnire electronică directă. Ciocnirea electronilor de energie mare cu moleculele va produce tranziții electronice ce respectă regulile de selecție, în vreme ce la ciocnirea electronilor de energie mică pot apare și tranziții electronice interzise de regulile optice de selecție, adică formarea stărilor excitate de triplet din starea fundamentală de singlet.

În reacțiile secundare, stările excitate electronic pot fi formate prin procese ca de exemplu : recombinarea ionilor moleculari cu electronii. Cum stările excitate de triplet pot apare atît prin ciocnire electronică directă, cît și prin încrucișarea de stări de la singlet, este de presupus existența unui număr mult mai mare de molecule excitate la starea de triplet în comparație cu stările excitate de singlet.

e) Generalităţi asupra transferului de energie în soluţiile benzenice iradiate

Trebuie precizat faptul că identificarea şi caracterizarea speciilor excitate formate sub acţiunea radiaţiilor ionizante continuă să fie foarte dificilă, iar în ceea ce priveşte rolul precis jucat de ele în reacţiile radiochimice nu este încă clarificat.

Ne aşteptăm deci din acest motiv ca mecanismul de radioliză prin transfer de energie să fie foarte complex.

Dacă o soluţie benzenică diluată a unei substanţe X este supusă radiaţiilor ionizante, atunci întreaga energie a radiaţiilor este absorbită de moleculele de benzen, care se găsesc în număr mult mai mare. Energia stărilor excitate ale acestora este transferată moleculelor substanţei X conform reacţiilor :

$$^3B + X \rightarrow B + {}^3X \qquad (19)$$

$$^1B + X \rightarrow B + {}^1X \qquad (20)$$

Condiţia energetică pentru ca să aibă loc transferul de energie prin procesele (19) şi (20) este :

$$E_B \geqslant E_X \qquad (21)$$

unde E_B şi E_X sînt energiile de excitare ale moleculelor celor două substanţe.

Să analizăm acum rolul unui aditiv M în soluţia benzenică a solvitului X, iradiată. Evident, pe lîngă procesele (19) şi (20) apar şi (22), (23)

$$^3B + M \rightarrow {}^3M + B \qquad (22)$$

$$^1B + M \rightarrow {}^1M + B \qquad (23)$$

Secvenţa de reacţii care urmează depinde de energia E_M a lui M faţă de energia E_X a lui X şi anume :

Cînd $E_M \leqslant E_X$ atunci M nu va reacţiona cu X ci va competiţiona cu el pentru moleculele excitate de benzen.

Cînd $E_M \geqslant E_X$ atunci are loc reacţia (24) :

$$M^* + X \rightarrow M + X^* \qquad (24)$$

Efectul va depinde în acest caz de raportul dintre viaţa medie a moleculelor excitate B şi M. În adevăr dacă ele sînt egale nu există un efect apreciabil, dar dacă M are o viaţă mai lungă, eficienţa lui la transfer va fi mai mare, corespunzător şansei sporite de a întîlni moleculele X în timpul vieţii.

În general se admite că transferul energiei de excitare de la solvent la solvit în soluţiile hidrocarburilor aromatice iradiate cu radiaţii de mare energie, se produce de la starea S_1 populată prin conversia internă $S_n \rightarrow S_1$. Datorită duratei de viaţă foarte scurte a stărilor S_n, transferul de energie de la solvit plecînd de la aceste stări a fost considerat ca puţin probabil. În legătură cu acest aspect în literatură există puţine informaţii.

În ultimii ani au apărut numeroase studii experimentale care demonstrează că în cazul benzenului energia de excitare se găseşte localizată atît pe o moleculă de benzen (B*) cît şi pe specii dimerice de tranziţie (D), denumite excimeri [30—33], stabili numai în stare excitată. Aceştia rezultă din asocierea a două molecule de benzen, una excitată cealaltă

în stare fundamentală, a căror stabilitate este asigurată de interacţia de rezonanţă intermoleculară. Dezactivarea celor două specii (B* şi D*) se produce prin două procese: unul radiativ prin emisie de fluorescenţă, celălalt neradiativ. Între cele două forme: monomere şi dimere se stabileşte foarte repede un echilibru. Procesele care au loc pot fi reprezentate prin schema:

$$\begin{array}{ccccc} B + & B^* & \rightleftarrows & D & \\ & \swarrow \searrow & & \swarrow \searrow & \\ B + h\nu & B & 2B & 2B + h\nu' & \end{array} \qquad (25)$$

f) Dovezi experimentale

Moleculele excitate de benzen la starea de singlet manifestă fluorescenţă foarte slabă. Studiile cu scintilatori constituie evidenţe directe despre formarea speciilor execitate în radioliza benzenului. În adevăr, dacă se adaugă un scintilator [34, 35] (p. terfenil, 1,4—difeniloxazol) moleculele de benzen excitate la starea de singlet îşi transferă energia moleculelor scintilatorului, care emite apoi radiaţii de fluorescenţă puternice.

Altă dovadă directă de formare a stărilor excitate sub acţiunea radiaţiilor ionizante a fost adusă folosind tehnica radiolizei în impuls [36, 37]. Cu apariţia metodelor de detecţie care permit timpuri de rezoluţie în domeniul nanosecundelor [38—41] s-au făcut observaţii interesante asupra stărilor excitate de triplet şi singlet.

Cinetica formării şi dispariţiei unor specii excitate în procesele secundare a putut fi uşor observată prin radioliza în impuls.

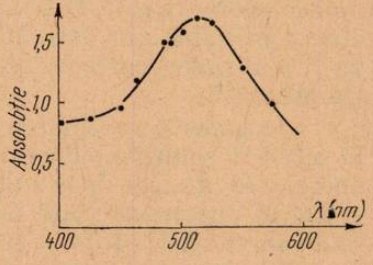
Mecanismul dispariţiei stărilor excitate de triplet fiind complex, nu a fost explicat satisfăcător pe o bază cantitativă.

De exemplu s-a dovedit că viteza lor de dispariţie în procesele radiochimice este cam de şase ori mai mare decît viteza de dispariţie în soluţiile hidrocarburilor aromatice excitate însă pe cale fotochimică. Această diferenţă a fost atribuită agenţilor de stingere cum ar fi radicalii liberi apăruţi prin procesele (11) şi (12).

Cooper şi Thomas [42] au efectuat radioliza în impuls a benzenului pur degazat. Ei au observat absorbţia datorită excitării la starea de singlet a moleculelor de benzen. În figura 1 se prezintă spectrul de absorbţie în care se vede că acesta are un maxim la 5150 Å. Ei au observat de asemenea, emisia de fluorescenţă la 3500 Å.

Starea excitată a moleculelor de benzen de la care se face emisia de fluorescenţă este $^1B_{2u}$, cu o viaţă medie de 1,82 10^{-8} s.

Este interesant de observat faptul că atît absorbţia cît şi emisia de fluorescenţă respectă o lege cinetică de ordinul unu, fiind independentă de intensitatea pulsului. Această comportare cinetică similară constituie o dovadă că spectrul de absorbţie se datoreşte stării $^1B_{2u}$.



Spectrul de absorţie al stării excitate de singlet a benzenului.

Fig. 1

Autorii menţionaţi afirmă că tranziţia responsabilă de spectrul din figura 1 este probabil $^1E_{1u} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ a cărui diferenţă de energie este 2,03 eV. Totuşi, $\Delta\varepsilon$ corespunzînd maximului de la 5150 Å este 2,4 eV,

ceea ce ar indica o tranziție de la nivelul de vibrație $v = 0$ al stării $^1B_{2u}$ la un nivel de vibrație superior al stării excitate $^1E_{1u}$. Ulterior Thomas semnalează faptul că absorbția de la 5150 Å se datorește unui excimer în starea de singlet $^1B_{1g}$. În adevăr, cum energia acestei stări este de 0,4 eV sub aceea a stării $^1B_{2u}$ și cum tranziția $^1E_{1u} \rightarrow {}^1B_{1g}$ este permisă și are $\Delta\varepsilon = 2{,}4$ eV, rezultă concordanța excelentă cu absorbția observată experimental.

Cooper și Thomas [42] găsesc că viața medie a moleculelor excitate de benzen în starea de triplet este $\sim 10^{-8}$s. Aceeași valoare au găsit Cundall [43—45] și Dubois [46] în vreme ce Lipski [47] și Krongaus [48] bazați pe studii de transfer a energiei în UV, atribuie stării de triplet o viață medie de 10^{-6}s. Conchidem astfel că viața medie a moleculelor de benzen excitate la starea de triplet nu este considerabil mai mare decît viața medie a stării de singlet.

Excitarea directă a moleculelor de benzen la starea de triplet a fost observată la radioliza în impuls a soluțiilor de naftalină și antracen [38] în benzen, utilizînd pulsuri de 3—11 nsec ale electronilor cu o energie de 3 MeV. În acest caz starea de triplet a moleculelor dizolvate, poate fi produsă prin diferite moduri din care unul este transferul energiei de singlet de la benzen la solvit, urmată apoi de încrucișarea de stări singlet-triplet. S-a pus în evidență starea de triplet a acestor solviți prin spectrul lor caracteristic de absorbție, cît și emisia de fluorescență a stării excitate de singlet. Autorii acestui studiu au constatat că aproximativ 75 % din stările de triplet s-au format în mai puțin de 1 nanosecundă după declanșarea pulsului. Aceștia au fost denumiți tripleți „rapizi" în vreme ce o mică fracțiune se formează cu viața medie de 100 ns, și au fost denumiți tripleți înceți. Tripleții rapizi nu pot apare prin conversia dintre stări.

Un alt mijloc care se aplică frecvent pentru a studia în mod indirect stările excitate este folosirea captorilor selectivi de energie. Moleculele de naftalină și antracen pot să capteze energia stărilor excitate de singlet ale benzenului $^1B_{2u}$ printr-un mecanism de transfer singlet-singlet, observîndu-se totodată fluorescența caracteristică naftalinei și antracenului. Alte substanțe cum ar fi olefinele sînt capabile să capteze energia moleculelor de benzen, excitate la starea de triplet. Utilizarea lor se bazează pe următoarele inegalități energetice :

$$E \text{ (triplet aromatic)} > E \text{ (triplet olefină)}$$

$$E \text{ (singlet aromatic)} < E \text{ (singlet olefină)}$$

Utilizînd piperilena drept captor selectiv al stărilor de triplet pentru moleculele de benzen în soluțiile de benzen-naftalină, Cooper și Thomas au determinat următoarele randamente :

$G(^1B_{2u}) = 1{,}62$ (în bun acord cu valoarea 1,55 obținută folosind scintilatori) și $G(^3B) = 1{,}85$. Randamentul stării de triplet la antracen este mai mare decît la naftalină. Diferența se datorește existenței stărilor excitate superioare ale moleculelor de benzen ($^1E_{1u}$), care sînt captate numai de moleculele de antracen, nu și de cele de naftalină.

La iradierea γ a cis-butenei 2 dizolvată în benzen [43—45] are loc izomerizarea [49, 50] la trans-butena 2 (procesul se petrece și invers). Izomerizarea este produsă prin transferul energiei de la moleculele excitate de benzen aflate în starea $^3B_{1u}$. Procesul a fost confirmat făcîndu-se experiențe cu captori cunoscuți ai stării de triplet ; de asemenea dependența de con-

centrație a randamentului de transformare manifestă aceeași comportare atît la iradierea γ cît și la iradierea fotochimică.

Tratarea cinetică și calculul constantelor de viteză au arătat că viteza reacției cis-butena 2 cu moleculele excitate de benzen este de 21,2 ori mai mare decît viteza procesului de dezactivare monomoleculară a aceloraşi molecule.

Randamentul de izomerizare manifestă o creștere cu creșterea concentrației de butenă, atingînd o valoare limită de G (trans) $= 2{,}4$ și G(cis) $= 1{,}8$ la 0,1 mol/l. În cazul iradierii cu protoni de energie 0,5 MeV (transfer liniar de energie ridicat) din motivele arătate, capătă importanță deosebită reacția de anihilare triplet-triplet, așa încît randamentul de transformare scade. În adevăr, $G(\text{trans}) = 1{,}4$.

Cundall [51] a studiat radioliza în impuls a soluțiilor benzenice de biacetil, determinînd randamentul stărilor excitate de singlet și triplet ale benzenului: $G(^1B_{2u}) = 1{,}43$, $G(^3B_{1u}) = 1{,}24$.

Mecanismul de reacție implică transferul de energie de la stările $^1B_{2u}$ și $^3B_{1u}$ ale moleculelor de benzen la cele de biacetil.

Folosirea biacetilului drept stingător al stărilor excitate, prezintă avantajul de a fi una din puținele substanțe ce emite radiații de fosforescență cu randament mare. Emisia de fosforescență a fost urmărită folosind ciclohexena drept captor selectiv al stării excitate de triplet a benzenului, de aceea se observă că intensitatea fosforescenței biacetilului scade cu creșterea concentrației de ciclohexenă.

Alte informații obținute se referă la proporțiile în care se desfășoară diversele reacții. Procesul (7) este responsabil pentru dezactivarea aproximativ 30% din moleculele de benzen excitate la starea de singlet, procesul (10) de 60% și procesul (6) de 6%.

Starea de triplet a antracenului a fost identificată de Nosworthy și Keene [52] în soluție benzenică, iar Land [53] i-a determinat randamentul ($G = 0{,}15$). Nosworthy [54] a găsit că adăugarea dimetilfumaratului la o soluție de antracen în benzen reduce randamentul stărilor de triplet ale antracenului, datorită reacției acestuia cu moleculele de benzen în stare de triplet.

Radioliza în impuls a soluțiilor benzenice de antracen, naftalină a mai fost efectuat și de Kemp și colaboratorii [55, 56].

Iradierea soluțiilor benzenice de stilben cu radiații γ, X sau pulsuri de electroni, produce izomerizarea în ambele direcții (cis-trans și invers), pînă se stabilește o stare staționară [57].

S-a urmărit variația randamentului de izomerizare cu concentrația de stilben, folosind drept aditivi naftalina și antracenul.

Ciclohexena captînd energia stărilor de triplet a benzenului frînează cam de trei ori izomerizarea atît în prezența cît și în absența naftalinei. Rezultatul este explicabil, deoarece ciclohexena captează numai energia tripleților benzenului nu și ai naftalinei, care au energie mai mică.

Antracenul cu energia stării de triplet mai joasă decît a stilbenului nu participă la izomerizare, în schimb va acționa ca un întîrzietor prin concurența directă cu stilbenul pentru moleculele excitate de benzen.

g) Concluzii.

1. Din cele prezentate rezultă că valorile randamentului moleculelor de benzen excitate sînt foarte diferite. Folosind tehnica captării cu $FeCl_3$, Cherniak, Callinson și Dainton evaluează pe G la 1,35. Lucrările lui

Nosworthy [54] și Fischer asupra izomerizării trans maleiat-fumaratului și respectiv stilbenului dau o valoare de 1—1,1. Cundall și Griffiths folosind izomerizarea cis-trans a butenei în soluție benzenică, găsesc că $G(^3B) = 4{,}3$.

2. În general se observă absența efectului captării electronului sugerînd că recombinarea ion-electron pentru substanța dizolvată este neimportantă.

3. Absența dependenței pronunțate a randamentului de izomerizare de temperatură este o indicație că sînt procese controlate de difuzie.

4. Speciile excitate apărute pe cale radiochimică se deosebesc de cele formate pe cale fotochimică.

— În cazul radiațiilor ionizante se pot forma stări excitate și pe nivelele superioare.

— Moleculele excitate în radiochimie pot apare în procesul primar prin transfer direct de energie de la radiație la moleculele de benzen

$$B \rightsquigarrow B^*$$

cît și în procesul secundar prin neutralizarea ionilor formați

$$B \rightarrow B^+ + e \rightarrow B$$

— În radiochimie spre deosebire de fotochimie pot apare stări excitate de triplet prin tranziții electronice interzise de regulile optice de selecție

— În timp ce în cazul absorbției luminii, speciile excitate se produc uniform în mediul iradiant în cazul radiațiilor ionizante, ele sînt concentrate pe traiectoria particulei ionizante.

BIBLIOGRAFIE

1. *S. Ionescu*, „Reacții chimice induse de radiațiile ionizante" Editura Academiei 1963, p. 50
2. *Spinks*, „Radiation Chemistry".
3. *M. Burton* și *J. Y. Chang* „Conference of Research on the Radiotherapy of Cancer".
4. *M. Inokuti*, Isotopes and Radiation 1, 82, 1958.
5. *V.P. Henri, C.R. Maxwell, W.C. White* și *D.C. Peterson*, J. Phys. Chem. 56, 153 (1952).
6. *R.R. Henzl* și *J. Rzad*, J. Phys. Chem. 72, 1027 (1968)
7. *R.H. Schuler*, Trans. Faraday Soc. 61, 109 (1965)
8. *J.P. Manion* și *M. Burton*, J. Phys. Chem. 56, 560 (1952)
9. *M. Burton* și *N. W. Patrick*, J. Phys. Chem. 58, 421 (1954)
10. *W.N. Patrick* și *M. Burton*, J. Am. Chem. Soc. 76, 2626 (1954)
11. *E.M. Weber, P.E. Forsyth* și *R.H. Schuler*, Rad. Res. 3,68 (1955)
12. *R.H. Schuler*, J. Phys. Chem. 60, 381 (1956)

(Continuare pe coperta IV).

EXPRIMAREA ȘI INTERPRETAREA STATISTICĂ A MĂRIMILOR ȘI LEGILOR TERMODINAMICII

Prof. univ. *D. MILCOVEANU**, prof. *I. STOICA***

Statistica matematică exercită o atracție deosebită asupra lucrătorilor din cercetarea științifică în general. Ea reține interesul atît prin finețea filozofică a ipotezelor cît și prin eleganța și eficiența deosebită a tehnicilor de calcul pe care le utilizează.

* Inst. subing. Hunedoara
** L. Decebal, Deva

Statistica matematică sub aspectul aplicațiilor practice, tratează una dintre problemele matematicilor aplicate avînd poate cea mai directă și mai strînsă legătură cu practica, într-un larg evantai cuprinzînd numeroase ramuri de activitate tehnică și științifică ca de exemplu : organizarea producției, cercetării, proiectării, ecologie și finanțe, biologie, industria chimică, geologie și geofizică, agricultură, comunicații și transporturi, lingvistică, organizarea vieții social-economic ș.a.

În general se poate spune că prin introducerea procedeelor statisticii matematice se înlocuiesc metodele, soluțiile și interpretările învechite, practicate pe bază de rutină, fără justificare logică ci numai practicistă, prin metode științifice de lucru.

În țara noastră asistăm la consolidarea introducerii metodelor statistico-matematice în învățămîntul superior și începuturile introducerii acestora în producție. Este indicat prin urmare conturarea și abordarea acestor metode moderne de calcul și interpretare în învățămîntul mediu.

*
* *

Unul din capitolele de bază ale fizicii care a asimilat într-o foarte largă măsură procedeele statisticii matematice este termodinamica, care, sub această incidență a căpătat denumirea de termodinamică statistică. Literatura de specialitate în general, este foarte bogată în acest domeniu [1—7 ; 9 ; 11].

Metoda modernă de analiză statistic-matematică a fenomenelor termodinamice este aceea care este fundamentată pe distribuția lui I. W. GIBBS elaborată în 1901 [2]. Pentru celelalte tipuri de distribuții există dificultăți în aplicarea lor practică în general din cauza greutăților de a evalua extensiunile în spațiul fazelor și numărul de stări posibile pe care și le poate însuși sistemul.

Distribuția propusă de I.W. GIBBS evită aceste obstacole și conduce cu ușurință la factorul foarte cunoscut exp $(-\Delta E/KT)$ al lui L. BOLTZMANN, care dă raportul populațiilor a două stări separate prin diferența de energie ΔE.

Distribuția lui I.W. GIBBS descrie sisteme în contact termic cu un rezervor de căldură (mediu, termostat), în timp ce celelalte tipuri de distribuții descriu sisteme perfect izolate, ceea ce reprezintă din punct de vedere al eficienței calculului și al interpretării fizice, un avantaj fundamental.

Distribuția lui I.W. GIBBS este aplicabilă în egală măsură și fără deosebiri esențiale, atît sistemelor a căror evoluție energetică se face în mod continuu, adică sisteme clasice, cît și a celor a căror evoluție energetică se face în mod discontinuu, adică sisteme cuantice sau discrete.

Distribuția lui I.W. GIBBS este de asemenea aplicabilă în egală măsură, atît pentru descrierea unui ansamblu de particule care evoluează cît și a unei singure particule sau corp care efectuează un număr mare de evoluții energetice.

Teoria distribuției lui I.W. GIBBS este prezentată în numeroase cursuri de fizică [1—7 ; 9 ; 11] și tratate de fizică statistică. Vom aminti foarte pe scurt numai structura matematică a principalelor relații constituind această importantă teorie.

1. Formulele fundamentale ale distribuției lui I.W. GIBBS, pentru sistemele a căror evoluție energetică se face în mod continuu (clasic) sînt următoarele :

Funcția de distribuție (densitatea de probabilitate) :

$$w(\mathrm{E}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)$$

în care :

$$Z = \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \cdot \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\gamma}$$

și reprezintă suma de stare (integrala statistică, funcția de partiție) a sistemului studiat ; E reprezintă energia sistemului, $\mathrm{d}\Gamma$ hipervolumul disponibil în spațiul fazelor, γ hiper-volumul unei celule, K constanta universală a lui Boltzmann iar T temperatura absolută a mediului.

Probabilitatea ca energia sistemului să fie cuprinsă în intervalul $E, E + \mathrm{d}E$:

$$\mathrm{d}w_{\mathrm{E}} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \cdot \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\gamma}$$

Valoarea medie statistică a energiei sistemului :

$$<E> = \int_{\Gamma} E . \mathrm{d}w_{\mathrm{E}}$$

2. Formulele fundamentale ale distribuției lui I.W. GIBBS pentru sistemele a căror evoluție energetică se face în mod discontinuu (discret) sînt următoarele :

Funcția de distribuție (densitatea de probabilitate) :

$$w(E_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right)$$

în care :

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right) \cdot \frac{\Gamma_i}{\gamma}$$

și reprezintă tot suma de stare a sistemului studiat ; celelalte simboluri au aceeași semnificație ca și în cazul anterior.

Probabilitatea ca energia sisemului să fie E_i :

$$w_{E_i} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right) \cdot \frac{\Gamma_i}{\gamma}$$

Valoarea medie statistică a energiei sistemului :

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i w_{E_i}$$

În anexa A sînt prezentate expresiile mărimii statistice Z pentru cîteva modele de molecule de gaze.

În tabelul I sînt prezentate expresiile statistice ale principalelor mărimi utilizate în termodinamică, iar în tabelul II expresiile statistice ale principalelor legi din termodinamică.

Tabelul 1

Expresiile statistice ale mărimilor din termodinamică (pentru 1 mol de substanță).

Nr. crt.	DENUMIREA	Simbol	Formula clasică de definiție	Expresia statistică	Observații
1.	Presiunea unui gaz	p	$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{Mv^2}{2}$	$<p> = RT \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}$	Formula lui Bernoulli (1738)
2.	Lucrul mecanic	dL	$dL = p dV$	$<dl> = RT d(\ln Z)$	
3.	Energia internă	U	$U = \frac{1}{\gamma - 1} RT$	$<U> = RT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{T}$	$U \equiv <E>$; $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
4.	Căldura molară la volum const.	C_v	$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$	$<C_v> = \frac{R}{T^2} \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial(1/T^2)}$	$\frac{\partial}{\partial T} RT^2 \partial(\ln Z)/\partial T = \frac{R}{T^2} \cdot \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial(1/T)^2}$
5.	Căldura molară la presiune constantă.	C_p	$C_p = C_v + R$	$<C_p> = R\left[1 + \frac{1}{T^2} \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial(1/T)^2}\right]$	Formula lui R. Mayer (1842).
6.	Cantitatea de căldură	Q	$Q = U \ (v = \text{const})$; $\Delta Q = C_v \Delta T$	$<Q> = RT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}$; $\Delta Q = \frac{R \partial^2(\ln Z)}{T^2 \partial(1/T)^2} \Delta T$	$v = \text{const.}$
7.	Căldura latentă	l	$l = \int_1^2 dQ \qquad (T = \text{const.})$	$<l> = RT \ln \frac{Z_2}{Z_1}$	Vaporizare, condensare, sublimare, desublimare, topire solifidicare ;

8.	Coeficientul de căldură al presiunii	β	$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	$<\beta> = \frac{\partial}{\partial T} \ln T \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}$	
9.	Coeficientul de dilatare termică	α	$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$; $\alpha = \beta p$	$<\alpha> = R\frac{\partial}{\partial T} T \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}$	
10.	Coeficientul de compresibilitate	χ	$\chi = -\frac{1}{V} \cdot 1/(\partial p/\partial V)_T$	$<\chi> = -\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{RT\frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial V^2}}$	
11.	Entalpia	H	$H = U + pV$	$<H> = RT\left[T\frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} + V\frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}\right]$	
12.	Entropia	S	$dS = \frac{dQ}{T}$; $S = \frac{U-F}{T}$	$<S> = RT\frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} + R\ln Z + S_0$	F = energia liberă (vezi poz. 13)
13.	Energia liberă	F	$F = U + pV$; $F = U - TS$	$<F> = -RT \ln Z$	Potențialul termodinamic Helmholtz. (v = const).
14.	Entalpia liberă	G	$G = U + pV - TS$ $G = F + pV$; $G = H - TS$	$<G> = RT\left[V\frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} - \ln Z\right]$	Potențialul termodinamic GIBBS (p = const).
15.	Coeficientul de viscozitate dinamică al gazelor[8]	η	$F = \eta A \frac{dv}{dx}$	$<\eta> = -\frac{mKT}{2^{\frac{1}{2}}\pi d_\infty^2\left(1+\frac{C}{T}\right)} \cdot \frac{\partial(\ln Z)}{\partial(mv)}$	Formula lui Newton (1686); C=constanta lui Sutherland. d_∞ = diametrul moleculei la temperatură foarte ridicată mv= impulsul moleculei
16.	Exponentul adiabatic	γ	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	$<\gamma> = 1 + \left[\frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial(1/T)^2}\right]^{-1}$	

Tabelul 2

Expresiile statistice a principalelor legi ale termodinamicii (pentru 1 mol de substanţă)

Nr. rt.	Denumirea legii	Exprimarea clasică a legii	Exprimarea statistică a legii	Observaţii
1.	Ecuaţia generală a gazelor perfecte	$pV = RT$	$< p > = RT \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}$	Relaţia lui Clapeyron-Mendeleef (1877)
2.	Transformarea izotermă (T = const).	pV = const.	$V \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}$ = const.	Legea lui Boyle-Mariotte.
3.	Transformarea izocoră (V = const.)	$\frac{p}{T}$ = const.	$T\mathrm{d}(\ln Z) = 0$	Legea lui Charles
4.	Transformarea izobară (p= const.)	$\frac{V}{T}$ = const.	$T \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}$ = const.	Legea lui Gay-Lussac.
5.	Primul principiu al termodinamicii	$\Delta Q = \Delta U + \Delta L$	$\Delta Q = R \left\{ \left\| T^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} \right\|_1^2 + \left\| T \ln Z \right\|_1^2 \right\}$	Principiul echivalenţei Carnot-Mayer.
6.	Al doilea principiu al termodinamicii	$\Delta S \geqslant 0$	$\left\| T \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} + \ln Z \right\|_1^2 \geqslant 0$	Principiul evoluţiei Clausius.
7.	Al treilea principiu al termodinamicii	$\lim_{T \to 0} S = 0$	$\lim_{T \to 0} S = K \ln g(E_0)$; $g(E_0) = 1$; $\lim_{T \to 0} S = 0$	$g(E_0) = 1$, ponderea statistică la zero grade absolute

Tabelul 2 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea legii	Exprimarea clasică a legii	Exprimarea statistică a legii	Observaţii
8.	Transformarea adiabatică (Q = const).	$C_V \, dT + p dV = 0 \, ; \; pV^\gamma = \text{const.}$	$\frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial(1/T)^2} dT + T d(\ln Z) = 0$ $TV^\gamma \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} = \text{const.}$	Relaţia lui Poisson (1840)
9.	Legea lui Dalton	$p = p_A + p_B + \ldots$	$< p > = KT \frac{\partial}{\partial V} \ln (Z_A^{N_A} \cdot Z_B^{N_B} \ldots)$	$N_A, N_B \ldots =$ număr de molecule de tip A, B, ...
10.	Legea lui Amagat	$V = V_A + V_B + \ldots$	$V = \frac{N}{\frac{\partial}{\partial V} \ln (Z_A^{N_A} \cdot Z_B^{N_B} \ldots)}$	$N = N_A + N_B + \ldots$
11.	Teorema lui Bernoulli pentru gaze	$\frac{M}{\rho} p + U + \frac{1}{2} Mv^2 = \text{const.}$ $\frac{\gamma}{\gamma - 1} pV + \frac{1}{2} Mv^2 = \text{const.}$	$RT \left[V \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} + T \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} \right] + \frac{1}{2} Mv^2 = \text{const}$ $\frac{\gamma}{\gamma - 1} RTV \frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} + \frac{1}{2} Mv^2 = \text{const.}$	$M =$ masa molară. $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ (vezi pct. 16, tabl. I)
12.	Ecuaţia calorimetrică (substanţe solide)	$\Delta Q = mc \, \Delta T$	$< \Delta Q > = m \frac{K}{T^2} \cdot \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial(1/T)^2} \Delta T$	$m =$ masa de substanţă solidă.

Din studiul relaţiilor prezentate în tabelele I şi II, rezultă că mărimea fundamentală a termodinamicii statistice este suma de stare (funcţia de partiţie) Z. În funcţie de aceasta pot fi scrise toate mărimile şi toate legile termodinamicii.

De asemenea se constată că expresiile statistice sînt mult mai simple, în sensul unei cuprinderi mai reduse de funcţii şi parametrii termodinamici, pentru definirea unei mărimi. De exemplu, pentru a exprima în mod clasic potenţialul termodinamic energia liberă F (potenţial Helmholtz) este nevoie de cunoaşterea a două funcţii termodinamice U şi S, precum şi de un parametru de stare T, iar pentru exprimarea, tot clasică a potenţialului termodinamic entalpia liberă G (potenţial Gibbs) este nevoie de cunoaşterea tot a celor două funcţii termodinamice U şi S precum şi de trei parametri de stare p, V şi T, în timp ce exprimarea statistică necesită cunoaşterea în ambele cazuri a sumei de stare (funcţia de partiţie) Z, care este o constantă termodinamică a sistemului şi de un singur parametru T, în primul caz, respectiv doi, T şi V, în cel de al doilea caz.

În sfîrşit vom menţiona că în expresiile statistice suma de stare (funcţia de partiţie) Z, intră sub forma derivatei logaritmului acesteia, ceea ce conferă acestor expresii o elasticitate şi simplitate deosebită.

Interpretarea mărimilor şi a legilor termodinamicii pe baza relaţiilor în exprimare statistică conduce la o aprofundare a cunoştinţelor actuale privind procesele termodinamice şi dezvăluie aspecte noi ale acestora.

Vom prezenta numai cîteva exemple.

Ecuaţia generală a gazelor perfecte în exprimarea ei clasică nu reprezintă altceva decît exprimarea statistică a lucrului mecanic efectuat de un sistem gazos. Într-adevăr înlocuind oricare din expresiile lui Z din anexa A, în expresia statistică $<p>$ (tabelul I/1) şi efectuînd derivarea în raport cu V obţinem ecuaţia generală a gazelor perfecte.

Formele de energie, lucru mecanic şi căldură, astăzi considerate macroscopic ca echivalente, prezintă la scară microscopică mecanisme deosebite, ceea ce implică o diferenţiere a lor. Într-adevăr să considerăm expresia sumei de stare (funcţie de partiţie):

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{KT}\right) \cdot \frac{\Gamma_i}{\gamma}$$

să o logaritmăm şi apoi să o diferenţiem în raport cu variabila E_i. Ţinînd seama de expresia statistică a lucrului mecanic $<\mathrm{d}L>$ se obţine expresia cu profundă semnificaţie fizică:

$$<\mathrm{d}L> = -\sum_i w_{E_i}\,\mathrm{d}E_i$$

adică: lucrul mecanic mediu elementar, efectuat în exterior sau primit de un sistem gazos se interpretează considerînd că probabilităţile w_{E_i}, adică populaţiile corespunzătoare diferitelor nivele energetice rămîn neschimbate în cursul procesului şi că numai energiile nivelelor variază cu cantităţile respective $\mathrm{d}E_i$, corespunzător lucrului mecanic realizat. Să considerăm în continuare energia internă elementară medie statistică a aceluiaşi sistem gazos, definită de expresia mediei statistice $U \equiv <E>$ şi pe care să o diferenţiem:

$$<\mathrm{d}U> = \mathrm{d}\sum_i E_i w_{E_i} = \sum_i w_{E_i}\,\mathrm{d}E_i + \sum_i E_i\,\mathrm{d}w_{E_i}$$

Rezultă expresia :

$$<\mathrm{d}U> = - <\mathrm{d}L> + \sum_i E_i \, \mathrm{d}w_{E_i}$$

şi conform primului principiu al termodinamicii, expresia tot cu profundă semnificaţie fizică :

$$<\mathrm{d}Q> = \sum_i E_i \, \mathrm{d}w_{E_i}$$

adică : cu primirea sau cedarea de căldură de către un sistem gazos, variază corespunzător probabilităţile $\mathrm{d}w_{E_i}$, adică populaţiile corespunzătoare diferitelor nivele energetice, energiile acestora E rămînînd neschimbate. Mai rezultă din cele prezentate mai sus că diferenţierea expresiei mediei statistice a energiei unui sistem gazos :

$$\mathrm{d}<E> = \mathrm{d} \sum_i E_i w_{E_i}$$

reprezintă exprimarea statistică a primului principiu al termodinamicii.

În sfîrşit ultima exemplificare ; conform teoriei clasice exponentul adiabatic γ este legat de contribuţiile pătratice (în vechea şi incompleta exprimare, grade de libertate) prin relaţia :

$$\gamma = \frac{i+2}{i}$$

Considerînd exprimarea statistică $<\gamma>$ (tabelul I/16) şi printr-o simplă comparare se obţine interesanta expresie statistică :

$$i = 2\left[\frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial(1/T)^2}\right]$$

Pentru moleculele monoatomice, luarea în considerare a lui Z corespunzător conduce la valoarea cunoscută $i = 3$. Pentru moleculele biatomice, expresia corespunzătoare a lui Z ne obligă să luăm în considerare două cazuri :

— temperaturi ridicate şi frecvenţe de vibraţie ale moleculei mai scăzute, adică $KT \gg h\nu$; rezultă $i = 7$, în concordanţă cu rezultatele cunoscute ;

— temperaturi scăzute şi frecvenţe de vibraţie ale moleculei mai ridicate, adică $KT \ll h\nu$; rezultă $i = 5$, ceea ce teoria clasică a căldurilor specifice nu indică decît sub o formă descriptivă : contribuţia energetică a vibraţiei este foarte mică la 25°C.

Interpretarea statistică a contribuţiilor pătratice poate fi extinsă la molecule complexe. Considerăm că interpretarea statistică pe baza elementelor prezentate în acest studiu, poate fi extinsă, cu rezultate interesante, la numeroase fenomene termodinamice studiate.

ANEXA – A

Suma de stare (funcţia de partiţie) Z pentru un gaz perfect

Energia totală a unei molecule de gaz perfect este egală cu suma energiilor : de translaţie, de rotaţie şi de vibraţie, adică :

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vibr}$$

La temperaturi moderate contribuţia energetică a electronilor este neglijabilă.

Suma de stare (funcţia de partiţie) corspunzătoare acestei molecule este :

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vibr}$$

Suma de stare (funcţ a de partiţie) corespunzătoare unui ansamblu de N particule identice, independente şi fără spin, este :

$$Z = \frac{Z^N}{N!} \qquad \text{respectiv} \qquad Z = \left(\frac{eZ}{N}\right)^N$$

conform formulei lui Stirling :

$$N! \simeq (N/e)^N$$

Dacă este vorba de un mol de gaz, evident $N = N_A$, adică numărul lui Avogadro, respectiv $KN_A = R$ şi vom calcula suma de stare corespunzătoare unui mol de gaz perfect.

Vom prezenta în continuare sumele de stare (funcţiile de partiţie) calculate [1–7 ; 10 ; 11] pentru mai multe modele de molecule de gaz :

1. Modelul moleculă monoatomică

Evident vom avea : $Z = Z_{tr}$ şi $Z = Z_{tr} = \dfrac{(2\pi mKT)^{3/2} \cdot V}{h^3}$

în care : h este constanta lui Planck, iar V volumul recipientului.

Pentru un mol de gaz monoatomic vom avea :

$$Z = \left[\frac{(2\pi mKT)^{3/2} eV}{h^3 \cdot N_A}\right]^{N_A}$$

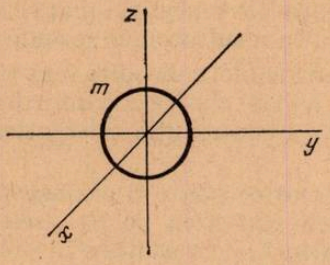


Fig. 1

2. Modelul moleculă biatomică

Pentru acest model sînt calculate :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \; ; \qquad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{(masa redusă)}$$

$$I = \mu r^2 \quad \text{(momentul de inerţie redus).}$$

De asemenea pentru acest model vom avea :

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vibr}$$

în care : Z_{tr} se calculează identic ca pentru modelul moleculă monoatomică cu deosebirea că $m = m_1 + m_2$, iar celelalte sume de stare se calculează în felul următor :

— pentru rotaţie :

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2 IKT}{h^2 \sigma}$$

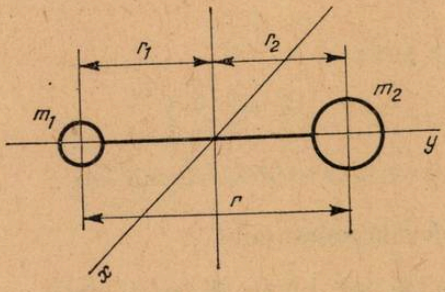


Fig. 2

în care : σ este coeficientul de simetrie şi are valoarea 1 pentru gazele biatomice de tipul N_2, O_2, H_2, Cl_2... şi 2 pentru cele de tipul CO, NO, HCl, SO... ;

— pentru vibraţie :

$$Z_{vibr} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2KT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{2KT}\right)} \simeq \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right)}$$

în care : ν este frecvenţa de vibraţie a moleculei respective.

În ceea ce priveşte contribuţia energetică a vibraţiei trebuiesc luate în consideraţie două cazuri şi anume :

Temperatura T este mare sau frecvenţa ν este scăzută, adică $\frac{h\nu}{KT} \ll 1$; în acest caz se poate face aproximaţia :

$$\exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right) \simeq 1 - \frac{h\nu}{KT}$$

şi atunci :

$$Z_{vibr} \to \frac{KT}{h\nu}$$

Temperatura T este scăzută sau frecvenţa ν este ridicată, adică $\frac{h\nu}{KT} \gg 1$; în acest caz se poate face aproximaţia :

$$\exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right) \simeq 0$$

şi atunci :

$$Z_{vibr} \to 1$$

Cele două cazuri prezentate mai sus pot fi concretizate în modul următor : contribuţia energetică a vibraţiei este foarte mică la 20°C, însă este apreciabilă la temperaturi înalte.

Ţinînd seama de cele prezentate vom avea pentru expresia sumei de stare (funcţie de partiţie) relativă la acest model :

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vibr} = \frac{(2\pi mKT)^{3/2} \cdot V}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IKT}{h^2 \sigma} \cdot \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{KT}\right)}$$

iar pentru 1 mol de gaz :

$$Z = \left(\frac{eZ}{N_A}\right)^{N_A}$$

în care Z are valoarea dată de expresia de mai sus.

3. Modelul moleculă poliatomică

Mai multe modele pot fi luate în consideraţie.

a) Modelul triatomic simetric liniar (CO_2, CS_2...).

Pentru acest model este calculat momentul de inerţie :

$$I = 2m_1 r_0^2$$

De asemenea pentru acest model vom avea :

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vibr}$$

în care : Z_{tr} se calculează identic ca pentru modelul moleculă monoatomică cu deosebirea că $m = m_0 + 2m_1$, iar Z_{rot} de asemenea cu deosebirea că I este definit de relaţia de mai sus.

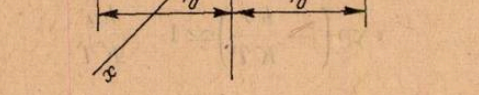


Fig. 3

În ceea ce priveşte suma de stare relativă la vibraţie Z_{vibr}, aceasta se construieşte pe baza termenilor care cuprind toate vibraţiile normale ale moleculei, calculate pe baza formulelor definite pentru modelul biatomic şi pentru numărul de tipuri de vibraţii definit de relaţia cunoscută $(3N-5)$, în care $N = 3$ şi reprezintă numărul de atomi constituenţi ai moleculei şi rezultă :

$$Z_{vibr} = Z_{\nu_1} \cdot Z_{\nu_2} \cdot Z_{\nu_3} \cdot Z_{\nu_4}$$

Menționăm că literatura de specialitate [10; 11] indică formulele pentru calculul valorilor frecvențelor de vibrație ale acestui tip de moleculă ca și a celorlalte tipuri, pe care le vom menționa. Formulele pentru calculul acestor frecvențe sînt redate în anexa B.

Ținînd seama de cele prezentate vom avea pentru expresia sumei de stare (funcție de partiție) relativă la acest model:

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vibr} = \frac{(2\pi mKT)^{3/2} \cdot V}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IKT}{h^2 \sigma} \times$$

$$\times \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu_1}{KT}\right)} \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu_2}{KT}\right)} \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu_3}{KT}\right)} \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu_4}{KT}\right)}$$

iar pentru un mol de gaz:

$$Z = \left(\frac{eZ}{N_A}\right)^{N_A}$$

în care Z are valoarea dată de expresia de mai sus.

b. Modelul triatomic asimetric liniar (HCN, COS, DCN...).

Pentru acest model este calculat momentul de inerție:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 - \frac{(m_1 r_1 - m_2 r_2)^2}{m_0 + m_1 + m_2}$$

și se ia în considerație la translație masa:

$$m = m_0 + m_1 + m_2$$

restul calculelor este identic cu cel prezentat mai sus.

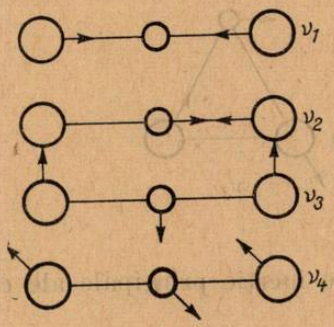


Fig. 4

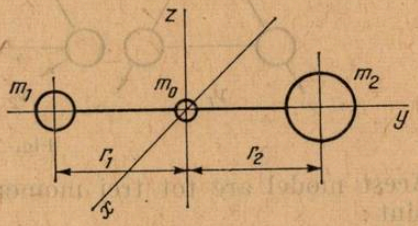


Fig. 5

c. Modelul triatomic simetric de formă triunghiulară (H_2O, H_2S, SO_2...).

Pentru calculul sumei de stare relativă la translație se ia în considerare masa:

$$m = m_0 + 2m_1$$

Acest model are trei momente de inerţie principale ale căror valori sînt :

$$I_1 = \frac{m_1}{2} r_1^2$$

$$I_2 = \frac{2m_0 m_1}{2m_1 + m_0}\left[r_2^2 - \left(\frac{r_1}{2}\right)^2 \right]$$

$$I_3 = I_1 + I_2$$

iar formula pentru calculul sumei de stare relativă la rotaţie este :

$$Z_{rot} = \frac{\pi^{1/2}(8\pi^2 KT)^{3/2}(I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma h^3}$$

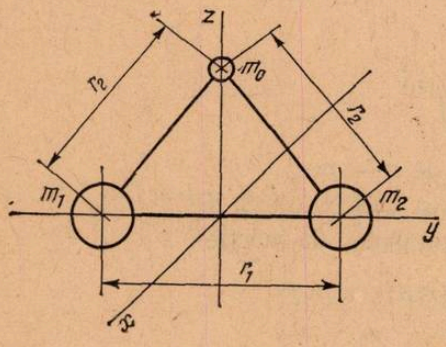


Fig. 6

în care σ coeficientul de simetrie are valoarea 2.

În ceea ce priveşte suma de stare relativă la vibraţie vom avea $(3N-6)$ vibraţii, respectiv trei vibraţii, adică :

$$Z_{vibr} = Z_{\nu_1} \cdot Z_{\nu_2} \cdot Z_{\nu_3}$$

toate calculele conform celor prezentate la studiul modelului biatomic.

Restul calculelor se conduce identic ca în cazul prezentat mai sus.

d. Modelul tetraatomic simetric piramidal ($NH_3 \ldots$).

Pentru calculul sumei de stare relativă la translaţie se ia în considerare masa :

$$m = m_0 + 3m_1$$

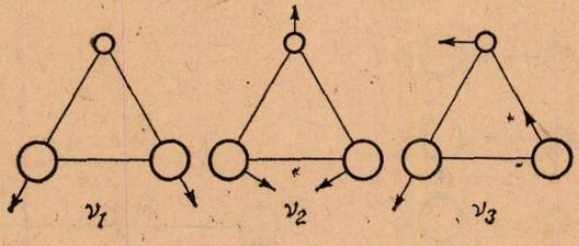


Fig. 7

Acest model are tot trei momente de inerţie principale ale căror valori sînt :

$$I_1 = I_2 = \frac{m_1}{2} r_1^2$$

$$I_3 = m_1 r_1^2$$

iar formula pentru calculul sumei de stare relativă la rotaţie este aceeaşi ca pentru modelul studiat anterior cu deosebirea că σ coficientul de simetrie are valoarea 3.

În ceea ce privește suma de stare relativă la vibrație vom avea tot $(3N-6)$ vibrații, respectiv 6 vibrații, adică :

$$Z_{vibr} = Z_{\nu_1} \cdot Z_{\nu_2} \cdot Z_{\nu_3} \cdot Z_{\nu_4} \cdot Z_{\nu_5} \cdot Z_{\nu_6}$$

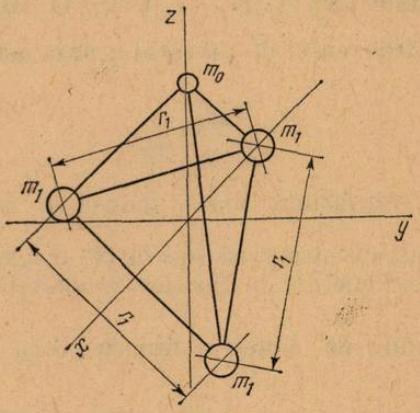


Fig. 8

toate calculate conform celor prezentate la studiul modelului biatomic. Restul calculelor se conduce identic ca în cazurile studiate anterior.

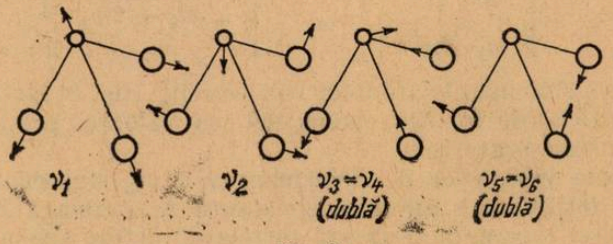


Fig. 9

4. Amestec de gaze

Pentru un amestec de gaze conținînd N_1 molecule de tip 1, N_2 molecuîe de tip 2 ș.a.m.d., care nu interacționează între ele, suma de stare se calculează după formula :

$$Z = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots} Z_1^{N_1} \cdot Z_2^{N_2} \ldots$$

în care $N = N_1 + N_2 + \ldots$

ANEXA — B

Frecvențele vibrațiilor proprii ale moleculelor

Frecvențele vibrațiilor proprii ale moleculelor poliatomice sînt principalele constante ale acestora.

Modelul cel mai simplu pentru studiul frecvențelor este acela al moleculei biatomice. Pentru studiul frecvențelor proprii ale moleculelor

complexe sînt stabilite relaţii teoretice între frecvenţele de vibraţie ale moleculei complexe şi între acestea şi frecvenţele vibraţiilor moleculelor biatomice corespunzătoare.

1. **Modelul biatomic** (N_2, O_2, H_2, Cl_2, CO, NO, HCl....).

Pentru valoarea frecvenţei de vibraţie a unei astfel de molecule este stabilită relaţia :

$$\nu = \sqrt{\frac{K_0}{\mu}} \cdot \frac{1}{2\pi}$$

în care $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ şi reprezintă masa redusă a moleculei biatomice (fig. 1) iar K_0 constanta cvasielastică (de forţă) a aceleiaşi molecule, ca valoare, proporţională cu energia de disociere a acesteia.

2. **Modelul triatomic de simetrie liniară** (CO_2, CS_2, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$,$ZnBr_2$....).

Conform celor cunoscute vor exista $(3N-5)$ vibraţii diferite, adică patru vibraţii diferite rerezentate în fig. 4.

Frecvenţele vibraţiilor liniare ν_1 şi ν_2 (fig. 4) se calculează pe baza relaţiilor :

$$\nu_1 = \sqrt{\frac{K}{m_1}} \cdot \frac{1}{2\pi}; \qquad \nu_2 = \sqrt{K \frac{m_0 + 2m_1}{m_0 m_1}} \cdot \frac{1}{2\pi}$$

în care : m_0 şi m_1 sînt masele atomilor constituenţi (fig. 3) iar K este constanta cvasielastică (de forţă) a moleculei, ca valoare, proporţională cu energia de disociere a acesteia.

Frecvenţele vibraţiilor de deformare ν_3 şi ν_4 sînt egale şi pentru calculul lor se introduce o anumită constantă Δ, analoagă cu constanta cvasielastică K şi care caracterizează forţele de deformare a moleculelor de acest tip.

Frecvenţele acestor vibraţii se calculează pe baza relaţiei :

$$\nu_3 = \nu_4 = \sqrt{\Delta \frac{m_0 + 2m_1}{m_0 m_1}} \cdot \frac{1}{2\pi}$$

în care : Δ este o constantă cu 1—2 ordine de mărime mai mică decît valoarea constantei cvasielastice K.

3. **Modelul triatomic simetric de formă triunghiulară** (H_2O, H_2S, SO_2, Cl_2O....).

Conform celor cunoscute vor exista $(3N-6)$ vibraţii diferite, adică trei vibraţii diferite reprezentate în fig. 7.

Pentru determinarea frecvenţelor corespunzătoare ν_1, ν_2 şi ν_3, calculul teoretic conduce la ecuaţia :

$$\left(\frac{m_1\lambda}{K'} - 1 - \frac{2m_1}{m_0}\sin^2\delta\right)\left[\left(\frac{m_1\lambda}{K'}\right)^2 - 2\left(\frac{K}{K'} + \frac{1}{2} + \frac{m_1}{m_0}\cos^2\delta\right)\frac{m_1\lambda}{K'} + \right.$$
$$\left. + \frac{2}{m_0} \cdot \frac{K}{K'}(m_0 + 2m_1)\cos^2\delta\right] = 0$$

în care : K şi K' sînt constantele cvasielastice (de forţă) corespunzătoare legăturilor $m_1 - m_1$ respectiv $m_1 - m_0$; m_0 şi m_1 masele atomilor conform fig. 6 şi 2δ unghiul la vîrf al triunghiului isoscel corespunzător acestui model.

Rezolvarea acestei ecuaţii conduce la trei rădăcini independente λ_1, λ_2 şi λ_3, care conduc la cele trei frecvenţe căutate ν_1, ν_2 şi ν_3, conform relaţiilor :

$$\nu_1 = \sqrt{\lambda_1} \cdot \frac{1}{2\pi}; \quad \nu_2 = \sqrt{\lambda_2} \cdot \frac{1}{2\pi}; \quad \nu_3 = \sqrt{\lambda_3} \cdot \frac{1}{2\pi}$$

Se poate verifica că prin mărirea unghiului 2δ pînă la 180°, aceste vibraţii trec la valorile corespunzătoare modelului triatomic de simetrie liniară.

În tabelul III sînt prezentate valorile frecvenţelor de vibraţii pentru cele mai reprezentative molecule poliatomice.

Tabelul III

Valori ale frecvenţelor de vibraţie pentru molecule poliatomice

CO_2 (fig. 4)	N_2O (fig. 4)	H_2O (fig. 7)	NH_3 (fig. 9)
$\nu_1 = 1285{,}5\ cm^{-1}$ $\nu_2 = 2349{,}3\ cm^{-1}$ $\nu_3 = 667{,}3\ cm^{-1}$	$\nu_1 = 1285{,}5\ cm^{-1}$ $\nu_2 = 2223{,}5\ cm^{-1}$ $\nu_3 = 558{,}8\ cm^{-1}$	$\nu_1 = 3652\ cm^{-1}$ $\nu_2 = 1595\ cm^{-1}$ $\nu_3 = 3756\ cm^{-1}$	$\nu_1 = 3336{,}7\ cm^{-1}$ $\nu_2 = 949{,}8\ cm^{-1}$ $\nu_3 = 3414\ cm^{-1}$ (dubl). $\nu_4 = 1627{,}5\ cm^{-1}$ (dubl).

BIBLIOGRAFIE

1. *MOORE, I.W.* : Physical chemistry ; Ed. Lowe and Brydone (Printers), London, 1970.
2. *KITTEL, CH.* ; Elements de physique statistique ; Ed. Dunod, Paris, 1961
3. *LEVICI, V.G.* ; Introducere în fizica statistică (trad. l. rusă) ; Ed. Tehnică, Bucureşti, 1954.
4. *ZAGĂNESCU, M.* ; Elemente de fizică statistică (curs) ; Litogr. învăţămînt, Timişoara,1958
5. *GABOS, Z.* şi *GHERMAN, O.* ; Termodinamică şi fizică statistică ; Ed. Didact. şi Pedag., Bucureşti, 1967.
6. *MILCOVEANU, D.* ; Elemente de fizică statistică (curs) ; Litogr. I.M. Petroşani, 1969.
7. *MILCOVEANU, D.* ; Fizică şi termodinamică (curs) ; Litogr. Inst. Hunedoara, 1972.
8. *MILCOVEANU, D.* ; Contribuţii la studiul vîscozităţii fluidelor ; Studii şi Cerc. de mecanică aplicată, Bucureşti, 1974.
9. *CADARIU, I.* ; Chimie fizică, vol. II ; Ed. Didactică şi Pedag., Bucureşti, 1971.
10. *ELIASEVICI, M.A.* ; Spectroscopia atomică şi moleculară ; (trad. l. rusă) ; Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1966.
11. *KONDRATIEV, N.V.* ; Structura atomilor şi moleculelor (trad. l. rusă) ; Ed. Didactică şi Pedag., Bucureşti, 1967.
12. *LANDAU, L.* şi *LIFSIT, E.* ; Fizică statistică, vol. I şi II (trad. l. rusă) ; Litogr. pentru uzul intreprinderilor, Bucureşti, 1961.
13. *MILCOVEANU, D.* ; Interpretarea probabilistă a mărimilor lucru mecanic şi cantitate de căldură ; Revista de fizică şi chimie, Seria A, vol. VII, Nr. 9, 1970.

STABILITATEA GIROSCOPICĂ A BICICLETEI (MOTOCICLETEI)

Ing. aeron., licenţiat în matem. *MARIN TRIŢĂ*, Bucureşti

Iată un subiect căruia nu i se dă importanţă fiindcă se presupune că asupra acestui mijloc modest de locomoţie, nu ar mai putea fi mare lucru de spus, fiind o problemă arhicunoscută. Dar vom începe prin a afirma că, deşi toată lumea ştie să meargă pe bicicletă, tot atîta lume „nu ştie să meargă pe bicicletă", (afară de excepţii), şi vom pune o singură întrebare cu răspuns „evident" : mergînd în linie dreaptă şi cu mîinile pe ghidon, întrebăm : în care parte răsucim de ghidon spre a vira spre stînga ? „Spre stînga" se va răspunde fără ezitare ; dar din cele ce urmează se va vedea că nu este adevărat.

Se scrie în unele lucrări şi se încearcă chiar prin experimentări televizate, să se arate că *stabilitatea* bicicletei (motocicletei) este datorită în mare parte giroscopiei roţilor, cum scrie şi în unele lucrări, deşi în altele este subliniat că *influenţa efectului giroscopic este foarte mică* şi deci neglijabilă.

Dar fiecare noţiune din titulatură (stabilitate, bicicletă, giroscopie) implică lămuriri.

I. Stabilitate

În toate domeniile ştiinţei în care au loc probleme de echilibru, se pune şi problema de stabilitate : în mecanica teoretică şi practică (maşini, construcţii civile), în electricitate şi magnetism, în termodinamică, în chimie...şi peste tot în viaţa (socială, politică, economică...) oamenilor.

În mecanică, Toricelli a spus că centrul de greutate (c.d.gr.) al sistemului trebuie să fie cît mai jos posibil (compatibil cu legăturile), şi pentru aceasta este suficient a anula variaţia înălţimii lui G (c.d.gr.). Lagrange, Le Jeun Dirichlet, Liapunoff... au realuat problema şi au stabilit că dacă forţa F aplicată punctului de masă m împreună cu forţa centrifugă (mj) derivă dintr-o funcţie de forţă $U(x, y, z)$ încît $X - (mj)_x = \frac{\partial U}{\partial x}$ .. ;... poziţia de echilibru *stabil* a punctului m, fie liber, fie mobil pe o curbă sau suprafaţă, este aceea pentru care U este maximă *.

Dar, pentru orice maşină care trebuie să funcţioneze la un regim dorit (constant), independent de variaţia sarcinii, constructorul a prevăzut — prin aparatură accesorie — ca mişcarea sistemului să fie chiar *autostabilă* ; putem spune despre un sistem că este autostabil, atunci cînd, o dată cu scoaterea din poziţia de echilibru (static sau dinamic), iau fiinţă şi forţe sau cupluri redresoare care se opun, şi aduc sistemul în poziţia iniţială după încetarea acţiunii perturbatoare. *Cîteva exemple de echilibru stabil şi echilibru autostabil* : 1) O bilă aşezată pe o suprafaţă cu concavitatea în sus. 2) O bilă care pluteşte pe suprafaţa unui lichid. 3) Revenirea volanului de automobil, după virare şi lăsarea lui liberă, automobilul ridicîndu-şi c.d.gr. în viraj (datorită înclinării bolţurilor de fuzetă faţă de teren). 4) Aeroplanul ale cărui aripi formează un V foarte deschis cu vîrful în jos, şi încă unul cu vîrful înainte. 5) Elicea cu pas variabil în zbor, ce-şi păstrează turaţia constantă independent de sarcină (picaj, cabraj, acro-

* Pentru detalii a se vedea Mec. de : V. Vâlcovici, P. Föppl II, C. Iacob, R. Woinarosky

baţie) pentru o deschidere oarecare a gazelor. 6) Locomobila maşinii de treierat. 7) Un scaun „la moşi" atîrnat cu un lanţ (sau două) de un cerc orizontal de 8—10 m diametru, ce este mişcat uniform, lanţul descriind un hiperboloid de rotaţie în jurul axei verticale a cercului. 8) O bucată de sîrmă (ţeavă, bară...) legată cu o aţă de capătul superior şi rotită *excentric* se mişcă în jurul verticalei centrului de gr. (G), descriind un con cu două pînze, cu vîrful comun în G (fig. 1). Ca şi scaunul de la „moşi", echilibrul este *stabil*, deoarece unei mici variaţii a rotirii îi corespunde o mică variaţie a unghiului θ. Dacă se măreşte mult viteza unghiulară, forţele centrifuge F, F' ale semipărţilor sîrmei, acţionează sîrma pînă la orizontală, o altă poziţie de echilibru *stabilă*. Mai trebuie observat că atît lanţul cît şi vergeaua rotită excentric, revin în poziţia iniţială şi în cazul cînd, pentru Ω constant, le deranjăm în orice parte (adică autostabilitate). Dar trebuie subliniat că stabilitatea vergelei — în orice poziţie — nu are nimic comun, nici cu giroscopia, nici cu rigidul *liber* (fiindcă are legături), şi nici cu luarea automată a unei poziţii încît să ofere momentul de inerţie maxim faţă de axa Gz.. 9) Dacă înfigem un băţ de chibrit într-un disc de carton sau plută, am realizat un titirez (sfîrlează, tupie, giroscop): lansat rotitor pe capătul *ascuţit*, în contact cu masa, axul ia o mişcare de rotaţie în jurul verticalei punctului de contact, cu care face un unghi θ aproape constant; mişcarea (precesia) este *stabilă* şi este datorită efectului giroscopic ce ia fiinţă din influenţa cuplului greutăţii proprii asupra rotaţiei proprii (Ω) a rotorului. Dacă presăm puţin pe axul sfîrlezii, în orice parte (cu ajutorul unui chibrit) axul îşi modifică puţin înclinarea şi viteza de precesie, iar după încetarea acţiunii perturbatoare, el îşi găseşte un alt unghi cu verticala, adică *o nouă poziţie stabilă*, aproape de cea iniţială. Dacă lansăm titirezul pe capătul cu *măciulie* al axului, în orice poziţie ar cădea (pe masă sau pe podea), axul se redresează *imediat pînă la verticală*, datorită unui *al doilea efect giroscopic* datorat de frecarea cu podeaua; deranjînd axul din această mişcare *stabilă*, el revine imediat în poziţia iniţială (verticală) adică mişcarea este *autostabilă*. Dacă azvîrlim în aer titirezul rotitor (solid liber, adică nesupus la legături), axul îşi va menţine direcţia *fixă* în spaţiu, aşa cum se întîmplă la circ cu pălăria azvîrlită rotitor ce ajunge în aceeaşi poziţie pe capul confratelui (sau cu o piatră plată, sau cu un capac de la o cutie de conserve, azvîrlită în spaţiu); şi această ultimă mişcare este stabilă, în sensul definit mai sus. Trebuie subliniat însă, că *autostabilitatea* titirezului sprijinit pe capătul cu măciulie al axului nu constituie o caracteristică intrinsecă a giroscopului, ci o creaţie a omului. În treacăt fie spus pe aceste trei proprietăţi: *stabilitate în precesie* (axul sprijinit pe vîrf), *de autostabilitate* (sprijinit pe măciulie), şi *de fixitate* în spaţiu a direcţiei axului girăscopului (solid liber), se bazează respectiv: girodirecţionalul, giroorizontalul şi piloţii automaţi), de pe hidronave, aeronave, astronave.

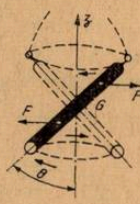


Fig. 1
Rotirea excentrică a unei vergele

Mai trebuie subliniat că ar constitui o greşeală dacă am folosi numai una sau chiar două din cele trei caracteristici ale giroscopului, spre a-i servi drept definiţie.

II. Bicicleta

Ea este aşa cum o ştim şi o vedem schiţată în fig. 2, a cărei axă (ab) a ghidonului, trece pe sub axul C al roţii şi înţeapă terenul în b, în faţa punctului B de contact al roţii cu terenul. (Multe zeci de ani în urmă, b

coincidea cu B). Efectele acestei construcţii sînt : 1) Trecerea punctului B de contact în B′ în dreapta planului vertical V al cadrului(fig. 2b), atunci cînd virăm spre stînga, iar punctul C (din mijlocul axului roţii), în stînga. 2) Cu roata în planul V, spiţa CB este *verticală*, iar în poziţia virată a roţii, o altă spiţă C′B′ este oblică faţă de teren, fiindcă prin rotirea ghidonului — în jurul axei (ab) — C′ trece în stînga lui V iar B′ în dreapta, adică în viraj bicicleta îşi coboară centrul de greutate (G) ceea ce este în dezavantajul stabilităţii în direcţie. Locul geometric al punctului B′ (adică BB′ B″), trebuie să arate cam ca în fig. 2c, pentru o rotire cu 90° a ghidonului (şi încă trei ramuri similare pentru un tur al ghidonului, deducerea ecuaţiei curbei constitind un frumos exerciţiu). 3) Forţa de frecare F' aplicată în B′, dă fiinţă unui cuplu readucător al roţii în planul V (rotind-o în jurul lui b), şi ne convingem de aceasta mergînd pe jos şi conducînd bicicleta în linie dreaptă, împingînd-o de şa; vom observa că roata va oscila în stînga şi în dreapta datorită micilor neregularităţi ale terenului; în plus, înclinînd de şa roata se va înclina şi ea în aceeaşi parte, ceea ce va contribui — după cum vom vedea — la menţinerea stabilităţii în curbă. 4) Dacă, fiind pe bicicletă, dorim a ne menţine în *echilibru pe loc*, trebuie să rotim mereu de ghidon încît să avem punctul H (proiecţia lui G pe sol) tot timpul în interiorul triunghiului AB′b ; cînd corpul nostru cade la dreapta trebuie rotit de ghidon spre stînga, şi încă aşa de repede încît linia AB′ să depăşească pe H, şi continuu ca într-un fel de acrobaţie.

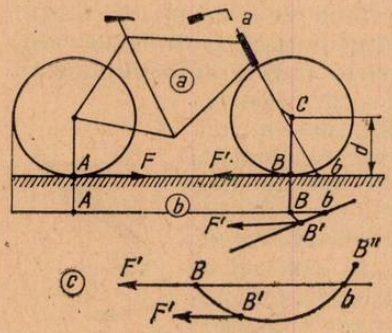


Fig. 2. Bicicleta

Dacă sîntem în mers pe bicicletă în linie dreaptă, şi răsucim de ghidon spre stînga, bicicleta „fuge" de sub noi spre stînga (cu atît mai mult cu cît avem viteză mai mare) încît corpul nostru cade în dreapta, fiindcă linia AB′ rămîne în stînga punctului H, cădere accentuată şi de forţa centrifugă a sistemului, care acţionează tot spre dreapta : dacă însă virăm scurt spre dreapta, corpul caută să cadă spre stînga, apoi ne luăm încet cu ghidonul după H, rotindu-l spre stînga, cuplul greutăţii aplicată în G fiind echilibrat de al forţei centrifuge (cum se va vedea mai departe); ne convingem de acest adevăr, cînd, mergînd pe lîngă trotuarul din dreapta al străzii şi dorind să ne îndepărtăm de el după ce l-am atins cu roata din faţă — cădem peste el — fiindcă nu mai este posibilă *prima şi scurta răsucire de ghidon spre dreapta*.

Dar stabilitatea în curbă? Studiul echilibrului dinamic al bicicletei face parte din sistemul cu *legături neolonome* (adică ecuaţiile de echilibru sînt ecuaţii diferenţiale), dar noi vom trata problema mai simplificat. Considerăm un biciclist (motociclist) ieşind din planul vertical al hîrtiei (fig. 3) virînd spre stînga. Ecuaţiile de echilibru sînt : $\Sigma \boldsymbol{F} = 0$ şi $\Sigma \mathfrak{M}_0 F = 0$, F conţinînd forţele exterioare aplicate, reacţiunile (ce înlocuiesc legăturile) şi forţele de inerţie (care sînt tot de legătură fiindcă fără legături nu există acceleraţii). Forţele, în cazul problemei, sînt : G, greutatea; R, reacţiunea solului; F_f, reacţiunea laterală, de frecare a solului (ce nu lasă roţile să alunece spre exteriorul virajului); F_c, forţa centrifugă. Aplicînd cele două ecuaţii în planul transversal vertical ce trece prin G, în raport cu cele două axe perpendiculare, şi punctul G (sau O), rezultă că F_c este

egal cu F_f (ca și G cu R), iar $hF_c = kG$ (sau $hF_f = kR$); adică cuplul de răsturnare al greutății egalează continuu pe al lui F_c de redresare. Înlocuind $h = l \sin \theta$ și $k = l \cos \theta$ (notînd l = OG, r fiind raza virajului) rezultă $V^2/rg = \operatorname{tg}\theta$, un echilibru *instabil*, deoarece dacă bicicleta se înclină către sol, θ se mărește, momentul greutății se mărește și el iar al lui F_c scade. Spre a evita căderea trebuie ca biciclistul să vireze spre stînga, prin aceasta micșorînd pe r deci mărind pe F_c care trebuie să facă echilibru cuplului greutății. Relația de mai sus este valabilă în cazul cînd coeficientul de frecare cu solul ar fi foarte mare, sau în mersul pe piste special înclinate; altfel, trebuie să fie mai mic decît un unghi φ (de frecare) ce se deduce numai experimental. De asemenea, în direcție longitudinală, cuplul motor, (creat de biciclist prin pedalare, sau de către motor), egalează pe cel rezistent $F.d$ (fig. 2).

Este de subliniat că în afară de forțele de mai sus (plus rezistența aerului), *nu mai există alte forțe* care să ia parte la echlibrul dinamic al bicicletei (motocicletei) transversal.

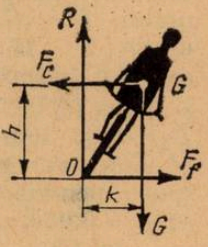


Fig. 3
Bicicleta în viraj

III. Contribuția giroscopiei roților la stabilitate

Vom arăta *cum* și *cît*, dar anticipăm, afirmînd că giroscopul contribuie cu maximum 2% din cuplul forței centrifuge la „menținerea stabilității" ceea ce ne permite a o neglija.

Dar mai întîi, *cum*: un rotor (giroscop) în rotație cu viteză unghiulară Ω (fig. 4) supus unui cuplu (perturbator) ce-i imprimă o rotație ω, el (rotorul) se mișcă — prin rotire — încît Ω (cu axul respectiv) să se suprapună peste axul cu ω, pe drumul cel mai scurt, și de același sens; această rotație cu tendință de suprapunere, se numește „tendință de paralelism" a celor două axe sau *efect giroscopic*. În cazul bicicletei (motocicletei) (fig. 4), Ω este dirijat pe axul roții spre stînga (sens dextrorsum), paralel cu axa Bn, iar ω, în viraj spre stînga pe cercul D, este orientată pe Bb în sus: deci

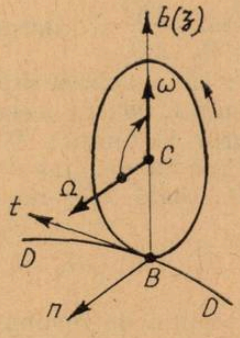


Fig. 4
Roată de bicicletă supusă efectului giro

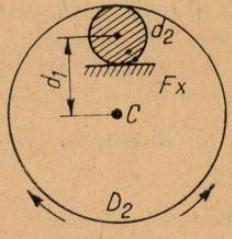


Fig. 5
Oscilarea roții pentru determinarea lui K_c

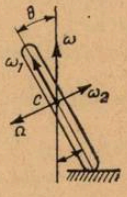


Fig. 6
Roata bicicletei în viraj și descompunerea lui

efectul giro se manifestă *prin rotirea lui* Ω (împreună cu axul roții) *către* ω, adică spre verticală în sus ceea ce constituie efectul giro de *redresare* al roții, calitativ ușor de pus în evidență: rugați să vi se ridice o bicicletă, orientînd-o cu axul ghidonului aproape de verticală; rotind roata rapid cu o

mînă şi răsucind brusc de ghidon spre stînga, planul roţii se roteşte brusc spre dreapta (adică partea inferioară a roţii spre stînga), înclinarea de unghi θ al planului roţii cu verticala, nu ia parte ca perturbare giroscopică, fiindcă rămîne constantă pe tot parcursul virajului.

Şi acum, *cît* : elementele ce iau parte la rezolvarea problemei (în sistemul m.kgf. s.), sînt :

a) *cele măsurate sau date* : $G_1 = 15$, greutatea bicicletei ; $h_1 = 0{,}52$, înălţimea c.d.gr. al bicicletei ; $G_2 = 60$, greutatea biciclistului ; $h_2 = 1{,}1$ înălţimea c.d.gr a biciclistului ; $M = (G_1 + G_2)/9{,}81$, masa totală a sistemului, $h = (G_1h_1+G_2h_2)/(G_1+G_2) = 0{,}985 \approx 1$, înălţimea c.d.gr. al sistemului ; $v = 15$ (dedus din 54 km/oră) a biciclistului ; $D = 100$, diametrul cercului orizontal parcurs de biciclist ; $G_3 = 3{,}5$, greutatea roţii din spate şi $m_3 = G_3/9{,}81$; $D_1 = 0{,}71$, diametrul exterior al roţii spate, echipată ; $D_2 = 0{,}62$ diametrul interior al genţii (obezii).

b) *Elemente calculate* : $T = 60/42$, perioada de oscilaţie sincronă a roţii spate, pendulată în propriul ei plan vertical, pe un cilindru orizontal fix cu $d_2 = 0{,}026$, roata cu D_2 fiind sprijinită pe partea interioară (fig. 5) ; $K_c^2 = \dfrac{gd_1T^2}{4\pi^2} - d_1^2 = 0{,}0715$, pătratul razei de inerţie (giraţie) a roţii spate, în raport cu osia, în care $d_1 = (D_2 - d_2)/2 = 0{,}297$ (fig. 5). [Este relaţia $T = 2\pi\sqrt{d_2/g}$ (care se poate deduce şi pe alte căi) între T, perioada de oscilaţie a pendulului fizic şi $d_2 = (d_1^2+K_c^2)/d_1$, lungimea pendulului simplu sincron, în care d_1 este distanţa punctului de suspensie la C (c.d.gr.) iar K_c, raza de giraţie] ; $I_c = m_3K_c^2 = 0{,}0255$, momentul ei de inerţie în raport cu C ; $L = D_1\pi$; $v/L = 6{,}72$ rot. s. ale roţii ; $\Omega = 2\pi . v/L = 42{,}25$ rad./s., a roţii ; $\omega = \Omega D_1/D = 0{,}3$ rad./s. ; $\mathfrak{M}_1 = 2I_c\,\Omega\omega = 2I_c\,\Omega\,\dfrac{D_1}{D} = 2m_3\,K_c^2 \left(2\pi\,\dfrac{v}{D_1\pi}\right)^2 \dfrac{D_1}{D} = 0{,}647$, momentul cuplului giro redresor pentru cele două roţi (a se vedea R.F.C.—5/1973) ; $\mathfrak{M}_2 = F_ch = \dfrac{Mv^2}{D:2} . h = 34{,}4$ mom. cuplului forţei centrifuge, iar $\rho = \mathfrak{M}_1/\mathfrak{M}_2 = \dfrac{G_3}{G_1+G_2} \cdot \dfrac{4K_c^2}{hD_1} = 0{,}0188$, după simplificări şi înlocuiri. În *concluzie* rezultînd : că valoarea *cuplului giro redresor* este sub 2% din al lui F_c ; că acest rezultat, pentru acelaşi ansamblu, este independent de v şi D, exceptînd cazurile la limită ; $D = \infty$, în care $F_c = 0 = \omega$, şi $D = 0$ (practic imposibil). Cine nu dispune de cele necesare pentru determinarea lui K, poate socoti toată materia roţii concentrată la periferia ei, K_c^2 devenind $D_1^2/4$, iar $\rho = \dfrac{G_3}{G_1+G_2}\,\dfrac{D_1}{h} = 0{,}0331$, adică majorat la 3,3%.

Dar s-ar putea observa că n-am ţinut seama de înclinarea (θ) a sisemului în curbă, care micşorează pe h cu factorul $\cos\theta$, şi deci pe F_c ; aşa este, dar $\cos\theta$ multiplică şi pe ω (fig. 6) aşa că ρ este independent şi de θ.

Pentru bicicleta de curse, greutatea aproape se înjumătăţeşte pe cînd a biciclistului rămîne constantă aşa că raportul ρ se apropie de 1%.

În cazul motocicletei, motorul fiind mai greu şi turaţia foarte mare, trebuie refăcut calculul. În cazul cînd motorul se roteşte în sens contrar roţilor, cuplul nu mai este redresor, ci din contră (şi aceasta de asemenea pentru ambele sensuri de viraj). În mod normal aceste fenomene nu creează

dificultăți motociclistului, fiindcă el simte cum și cît să vireze, fără să țină seamă de cupluri... Numai într-un viraj în cursele de întreceri, în care motorul l-ar lăsa brusc (dintr-o deteriorare interioară), cuplul de redresare dispare și el, iar sistemul ar cădea în interiorul virajului, dacă motociclistul nu ar fi cu piciorul mai mult pe sol decît pe motocicletă.

Pentru motocicletă, calculul se conduce la fel; pentru determinarea lui K (ax cotit cu un maneton și două paliere, ca și al motorului de aviație cu o stea), se va utiliza metoda dată de noi în Rev. Metalurgia și construcția de mașini 8/1962, metodă care nu se găsește în nici o altă lucrare. La K al arborelui cotit, se va adăuga acela al bielei, procedînd astfel; se determină greutatea capului bielei echipată ca în stare de funcționare, așezînd-o pe o balanță iar piciorul în afara balanței, pe un suport, la același nivel; se schițează o bucșe cilindrică de lungime și diametrul interior ($2r$) cît al manetonului, iar grosimea bucșei ($R-r$) încît să aibă greutatea capului bielei; calculul oferă pe $K_c^2 = (R^2+r^2)/2$ în raport cu axul ei, iar de aici $K_c^2 = \frac{c^2}{4}$ în care c este cursa motorului.

Și acum, *în concluzie generală*, nădăjduiesc să nu deziluzionez pe cititor, spunînd — ținînd seamă de cele de mai sus — că stabilitatea bicicletei (cu roți giroscopice), nu este mai mare ca a unui patinator pe gheață; atît biciclistul cît și patinatorul își pierd ușor echilibrul cînd, insuficient de atenți, calcă pe o piatră sau marginea unei gropi, sau sînt surprinși de o rafală de vînt. *Unghiul de fugă* (b în fața lui B) dat bicicletei prin construcție, ajută la micșorarea instabilității mai cu seamă în conducerea cu ghidonul lăsat liber, dar nu sificient de mult încît să mergem fără grija de a cădea. Dacă b ar coincide cu B, roata ar devia lateral la cea mai mică neregularitate a terenului (în conducerea fără mîini pe ghidon).

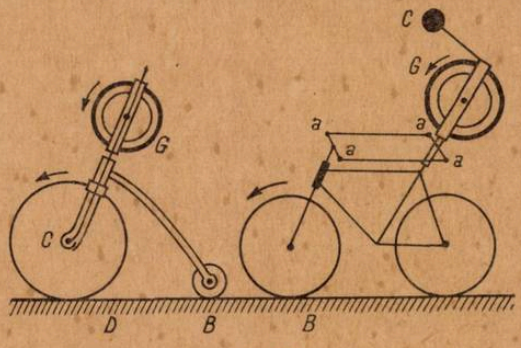


Fig. 7
Biciclete cu conducere giroscopică: G, giroscop; C, contragreutate; a, articulații

REDRESAREA AUTOMATA. Oamenii de știință încîntați de aplicațiile efectului giro, au construit —pentru laborator—bicicletele din fig. 7, schiță din care rezultă și funcționarea lor: după punerea în mișcare rapidă a giroscopului (cu Ω), împulsionăm bicicleta cu vigoare spre înainte fără teamă de cădere; o înclinare laterală (cu ω) dă ființă unui *efect giro* făcînd ca roata din față să vireze în partea în care s-a amorsat căderea, și mișcarea continuă în linie dreaptă cu ondulațiuni aproape imperceptibile.

La circ, se face echilibristică pe o roată de bicicletă, ușor de înțeles: stabilitatea în planul roții se menține prin pedalarea înainte și înapoi; cea laterală se asigură deplasînd mîinile lateral, iar cînd este nevoie se rotește corpul încît planul roții să se miște către planul vertical în care ar

BIBLIOTECA „ASTRA"

avea loc căderea. Rotind corpul (prin smucituri) în jurul verticalei, jumătatea inferioară a sistemului (inclusiv roata) se rotește în sens contrar (conform teoremei conservării momentului impulsului) și echilibrul continuă printr-o serie de redresări. Cu cît biciclistul este mai sus, cu atît echilibrul se menține cu mai puține dificultăți (un creion așezat vertical pe vîrful unui deget, este mai greu de ținut în echilibru decît dacă are lungimea de zece ori mai mare).

BIBLIOGRAFIE (Continuare de la pag. 179)

13. *S. Gordon, A.R. Van Dyken* și *T.F. Doumani*, J. Phys. Chem 62, 20 (1958)
14. *T. Gäumann*, Helv. Chim. Acta 329, 2873 (1963)
15. *B. Zimmerly* și *T. Gäumann*, Helv. Chim. Acta 52, 764 (1969)
16. *W.G. Burns* și *C.R. Reed*, Trans. Faraday Soc. 59, 101 (1963)
17. *W.G. Burns*, Trans. Faraday Soc. 58, 961 (1963)
18. *W.G. Burns, W.R. Marsh* și *C.R.V. Reed*, Nature, 218, 867 (1968)
19. *W.G. Burns* și *W.R. Marsh*, Trans. Faraday Soc. 64, 2375 (1968)
20. *W.G. Burns* și *J.D. Jones*, Trans. Faraday Soc. 60, 2022 (1964)
21. *F. Ciorăscu* și *M. Oncescu* „Detectarea și măsurarea radiațiilor nucleare" Ed. Acad. R.P.R. 1964. p. 29
22. *M. Burton*, Disc. Faraday Soc. 36, 7 (1963)
23. *R.L. Platzman*, Radiation Res. 2, 1 (1965)
24. *A.H. Samuel* și *J.L. Magee*, J. Chem. Phys. 21, 1080 (1953)
25. *J.L. Magee*, J. Chem. Phys. 52, 528 (1955)
26. *A. Kupermann* și *G. Belford*, J. Chem. Phys. 36, 1412 (1962) 36, 1427 (1962)
27. *T.A. King* și *R. Voltz*, Proc. Roy. Soc. 289, 424 (1966)
28. *M. Contineanu*, Stud. și Cercet. 19, **125** (1971)
29. *R.H. Schuler*, J. Phys. Chem. 60, 381 (1956)
30. *T. Förster* și *K. Kosper*, Z. Electrochem. 59, 977 (1955)
31. *B. Stevens*, Nature, 192, 725 (1961)
32. *J. B. Birks* și *J.B. Aladekomo*, Spectrochim. Acta 20, 15 (1964)
33. *T. Oncescu* și *M. Contineanu*, Stud. și Cercet. Chim. 19, 49 (1971)
34. *H. Kallman* și *W. Furst*, Phys. Rev. 79, 857 (1950)
35. *J.B. Birks*, „The Theory and Practice of Scintilation Counting" Pergamon Press, Inc., New York 1964
36. *L.M. Dorfman* și *M.S. Matheson* „Progress in Reaction Kinetics" vol. III Pergamon Press, Oxford, 1965
37. *M. Ebert, J.P. Keene, A. J. Swollow* și *T. Baxendale* „Pulse Radiolysis" Academic Press, London, New-York (1965) p. 259.
38. *J.W. Hunt* și *J.K. Thomas*, Rad. Res. 32, 149 (1967)
39. *J.W. Hunt* și *J.K. Thomas*, J. Chem. Phys. 46, 2954 (1967)
40. *M.J. Bronskil* și *J.W. Hunt* J. Phys. Chem. 72, 3762 (1968)
41. *J.K. Thomas*, J. Chem. Phys. 51, 770 (1969)
42. *R. Cooper* și *J.K. Thomas*, J. Chem. Phys 48, 5097 (1968)
43. *R.B. Cundall* și *P.A. Griffiths*, Disc. Faraday Soc. 36, 111 (1963)
44. *R.B. Cundall* și *P.A. Griffiths*, Disc. Faraday Soc. 36, 261 (1963)
45. *R.B. Cundall* și *P.A. Griffiths*, Trans. Faraday Soc. 61, 1968 (1965)
46. *J.T. Dudois* și *F. Wilkinson*, J. Chem. Phys. 38, (1963)
47. *S. Lipski*, J. Chem. Phys. 38, 2786 (1963)
48. *V.A. Krongauss*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 155, 58 (1964)
49. *R.B. Cundall* și *P.A. Griffiths*, J. Phys. Chem. 69, 1866 (1965)
50. *W.G. Burns, R.B. Cundall, P.A. Griffiths* și *W.R. Marsh* Trans. Faraday Soc. 64, 129 (1968)
51. *R.B. Cundall, G.B. Evans, P.A. Griffiths* și *J.P. Keene*, J. Phys. Chem. 72, 3871 (1968)
52. *J.M. Nosworthy* și *J.P. Keene* Proc. Chem. Soc. 114 (1964)
53. *E.J. Land* și *A.J. Swollow*, Trans. Faraday Soc. 64, 1247 (1968)
54. *J.M. Nosworthy*, Trans. Faraday Soc. 61, 1138 (1965)
55. *T.J. Kemp, J.P. Roberts, G.A. Solomon, G.F. Thompson* Proc. 2nd Tihany Radiation Chem (Akademeiai Kiado, Budapest 1967)
56. *T.J. Kemp* și *J.P. Roberts*, Trans Faraday Soc. 65, 726 (1969)
57. *H.P. Lehman, G. Stein* și *E. Fischer*, Chem. Commun 583 (1965)
58. *R.R. Hentz, D.B. Peterson, S.B. Srivastava, H.F. Barzynski* și *M. Burton*, J.Phys. Chem. 70, 2362 (1966)

I.P.I. c. 1231

Index 43459

Lei 3

B Astra

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL XI

6

IUNIE 1974
RFCABV 11 (6) 201–240 (1974)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

BD. REPUBLICII 55, SECTOR 3, BUCUREȘTI Tel. 16.42.86

SUMAR

Pag.

Ilie Ivanov, Iulian Guțu, I.F.A. București

1. Alegerea catodului pentru descărcările în gaze cu bombardament ionic intens și densitate mare de curent 201

Dr. ing. *Vasile Popovici*, București

2. Constantele critice ale lichidelor funcție de variația volumului 211

Prof. *Mircea Mironescu*, București

3. Implicațiile consumului unor alcaloizi 218

Prof. *Oana Manolescu*, Craiova

4. Noțiuni de geochimie și cosmochimie. 226

Maria Marc, Candin Liteanu, Cluj

5. Sistemul $H_2O - P_2O_5$ 233

Recenzii

6. **Fizica**, vol. I, de Mircea Alex. Oncescu 238

7. **Introducere în chimia anorganică modernă**, de acad. prof. dr. C. Drăgulescu și dr. ing. Emil Petrovici 240

8. **Chimie fizică electrochimie**, de Liviu Oniciu 240

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A

Anul XI, nr. 6 iunie 1974

ALEGEREA CATODULUI PENTRU DESCĂRCĂRILE ÎN GAZE CU BOMBARDAMENT IONIC INTENS ŞI DENSITATE MARE DE CURENT

*ILIE IVANOV, IULIAN GUŢU**, Bucureşti

1. Introducere. Descoperirea laserilor cu gaze ionizante a constituit originea unei fertile problematici de investigare ştiinţifică în scopul obţinerii unor performanţe utile domeniilor de aplicabilitate ale acestora. Necesitatea realizării unei densităţi de curent în descărcare mai mare de 50 $A.cm^{-2}$, conjugată cu cerinţa unei durate de viaţă prelungite pentru fiecare componentă (mecanică sau optică) a laserului au ridicat o serie întreagă de probleme tehnologice de a căror rezolvare depind în mare măsură rezultatele cercetării. Una din probleme a fost realizarea catodului care să reziste unui bombardament ionic intens, să asigure o densitate mare de curent în descărcare (sau să poată fi recuperat după otrăvire), să aibă o rezistenţă mecanică bună şi o durată mare de viaţă (de ordinul sutelor sau chiar miilor de ore), etc. În scopul alegerii tipului de catod cel mai convenabil pentru a fi folosit în descărcările în gaze cu bombardament ionic intens şi densitate mare de curent prezentăm în cele ce urmează o sinteză a proceselor fizice ce au loc în catod precum şi a particularităţilor de construcţie şi tehnologice pentru cîteva tipuri de catozi. Atragem atenţia asupra folosirii catozilor care să nu reacţioneze chimic cu gazul sau cu produsele rezultate din descărcare, iar pentru gazele reactive ca de pildă O_2, CO_2, H_2O se recomandă catodul din $BaZrO_3$.

2. Noţiuni specifice de fizica solidului

Amintim în acest paragraf cîteva elemente care stau la baza construcţiei şi funcţionării catozilor cu oxizi pentru a prezenta mai tîrziu mecanismul de funcţionare al acestui tip de catod.

Teoria gazului electronic relativă la configuraţia spaţiotemporală a universului micro-structural al solidelor a dus la explicarea unor fenomene şi proprietăţi pe care modelul clasic al gazului de particule nu reuşise să le explice (căldura specifică, supraconductibilitatea, etc). Această teorie presupune considerarea electronilor de valenţă dintr-un solid ca pe un gaz de electroni nesupuşi interacţiunii mutuale, în care se scufundă reţeaua cristalină conţinînd miezurile ionice plasate periodic în cristal şi ale căror cîmpuri perturbă mişcarea electronilor liberi ai gazului. Stările acestor electroni se supun principiului de excluziune al lui Pauli care nu permite ca doi electroni avînd aceeaşi stare energetică să fie caracterizaţi de acelaşi set de numere cuantice (n, l, m_l, m_s).

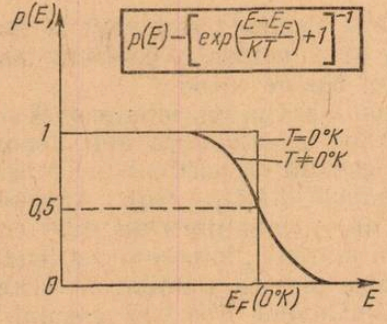
În cazul atomului izolat, o *pătură electronică* (n, l) completă conţine $2(2l + 1)$ electroni. Astfel pătura S($l = 0$) se completează cu doi electroni, pătura P ($l = 1$) cu 6, pătura D($l = 2$) cu 10 ş.a.m.d. Completarea pătu-

* Institutul de Fizică Atomică

rilor se face în ordinea crescătoare a valorilor lui l, începînd cu pătura (1,1), trecînd apoi la pături superioare după n și pînă la „epuizarea" numărului total de electroni din atom, prin plasarea lor în *căsuțe cuantice* (n, l, m_l, m_s). Există și abateri de la această regulă însă această teorie depășește cadrul acestei expuneri. Mai amintim că o subpătură (marcată de l) se completează cu $2l + 1$ electroni și că ultima subpătură incompletă dă *valența* atomului considerat.

Deosebim astfel atomi *monovalenți*, *bivalenți*, *trivalenți*, etc, după cum ultima subpătură incomplet ocupată conține un electron, doi, trei etc. Revenind la structura corpului solid, vom considera de-aici încolo numai starea cristalină a acestuia. Deosebim în acest sens *monocristalele* în care periodicitatea se extinde în tot eșantionul și *policristalele* formate din aglomerate de cristalite. Plasîndu-ne în cazul solidului cu N atomi, ar trebui ca pe fiecare nivel de energie să avem $2N(2l + 1)$ electroni. Aplicînd însă principiul lui Pauli electronilor provenind din aceeași pătură (n, l) rezultă că nu pot avea aceeași energie toți cei $2N(2l + 1)$ electroni ci maximum $2(2l + 1)$ electroni. Apar astfel N nivele de energie la solidul cu N atomi, corespunzînd unei pături (n, l) în cazul atomului izolat. Aceste N nivele alcătuiesc așa zisa *zonă* sau *bandă de energie*.

Banda corespunzînd nivelului pe care se găsesc electronii de valență se numește *bandă de valență* iar aceea corespunzînd primului nivel complet gol se numește *bandă de conducție*. Corespunzător intervalului dintre nivelele de energie ale atomului liber vom avea *intervalul interzis* în cazul solidului. Dacă cei N atomi din rețeaua cristalină sînt identici cu valența Z, ZN electroni de valență din cristal se vor distribui la O°K pe ZN/2 nivele de energie echidistante. Pe fiecare nivel se află maximum doi electroni cu spinii opuși. Cu alte cuvinte unei valori proprii pentru energie îi corespund două funcții proprii distincte. Din acest motiv gazul electronic s-a numit degenerat. Nivelele de energie se ocupă complet la O°K pînă la un nivel limită numit *nivel Fermi*. La $T \neq$ O°K se ridică degenerarea pentru un procent foarte mic de electroni din gaz, anume pentru electronii plasați pe nivele situate la distanțe cel mult KT de nivelul Fermi.



(1)

Fig. 1. Curba probabilității de ocupare în statistica Fermi—Dirac

Mărimea intervalului interzis realizează o partiție a solidelor în metale, semiconductori și izolatori (dielectrici).

Metalul este caracterizat de o bandă de valență incomplet umplută sau de intersectarea benzii de valență cu cea de conducție, în timp ce *semiconductorul* este caracterizat de o bandă de valență aproape plină sau o bandă de conducție aproape goală, separate printr-un interval interzis.

Legăturile atomilor într-un semiconductor sînt de natură *covalentă*, adică doi atomi vecini pun în comun cîte un electron de spin opus celuilalt pentru completarea păturii.

Dacă atomii semiconductorului sînt toţi de aceeaşi natură, semiconductorul este *intrinsec*. Dacă în semiconductor există şi atomi străini, aşa numitele *impurităţi*, semiconductorul este *extrinsec*. Semiconductorii intrinseci supuşi agitaţiei termice, trimit electroni în banda de conducţie dacă au primit energia necesară depăşirii zonei interzise, prin ruperea legăturii covalente. Cei extrinseci pot trimite electroni în banda de conducţie atît datorită agitaţiei termice cît şi nesatisfacerii unor legături prin disponibilităţile de electroni ai impurităţii. Şi într-un caz şi în celălalt, impurităţile introduc nivele de energie în banda interzisă, mai aproape de banda de conducţie sau de cea de valenţă după cum impurităţile sînt *donoare* — dispun de electroni — sau *acceptoare* — primesc electroni din electronii de valenţă cuprinşi în legăturile atomilor de bază.

Legat de aceste modificări în zona interzisă, nivelul Fermi la semiconductori va fi la mijlocul benzii interzise pentru cei intrinseci, mai aproape de banda de conducţie pentru donori şi mai aproape de banda de valenţă pentru acceptori, poziţia acestuia fiind influenţată de concentraţia impurităţilor şi de temperatură [2].

Probabilitatea ca un electron să ocupe un nivel de energie E din banda de conducţie a unui solid este dată de statistica Fermi-Dirac (fig. 1), în care ε reprezintă nivelul Fermi E_F la metale şi potenţialul chimic μ la semiconductori.

3. Catodul cu oxid

Acest gen de catod face parte din categoria catozilor calzi în cadrul cărora emisia electronilor este pusă pe seama emisiei termoelectronice, emisiei de electroni sub acţiunea bombardamentului ionic şi emisiei datorate efectului fotoelectric declanşat de fotonii generaţi în descărcare.

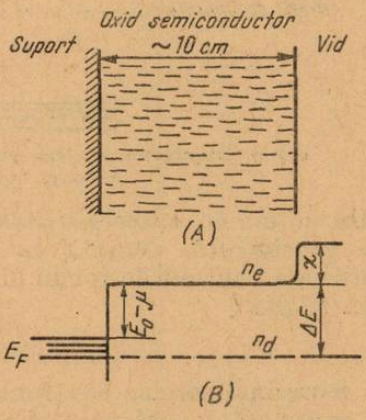


Fig. 2. (A) Secţiune transversală prin catodul fără interfaţă. (B) Nivelele de energie [2]

Se realizează dintr-un suport metalic pe care se aplică un strat semiconductor fie direct sub formă de oxid (lucru foarte dificil de realizat datorită instabilităţii oxidului în aer) fie sub formă de carbonat sau nitrat care prin încălzire în vid se transformă în oxid. (fig. 2)

Emisia termoelectronică predomină la acești catozi de aceea vom insista în interpretarea mecanismului stimulării ei. Îi urmează ca pondere emisia de electroni datorată bombardamentului ionic, fenomen care provoacă totodată și efectul nedorit al *pulverizării catodice* [3] ce poate duce chiar la distrugerea catodului. Contribuția efectului fotoelectric se face simțită abia la curenți de descărcare mari.

Studiul emisiei termoelectronice a diferiților oxizi, indică oxidul de bariu în amestec cu oxidul de stronțiu ca avînd o emisivitate foarte intensă, atunci cînd acest amestec este depus pe un suport de nichel, wolfram sau molibden, folosind un liant corespunzător care mai tîrziu va fi ars în aer prin încălzirea catodului la 300°C. Să urmărim acum procesele fizice ce au loc în catodul prezentat în secțiune transversală în figura 2 și care duc la sporirea emisiei termoelectronice.

Sistemul metal semiconductor la echilibru trermodinamic va fi caracterizat de rate egale de transfer de electroni în ambele sensuri, condiție care în concordanță cu statistica Fermi-Dirac, duce la egalitatea

$$\mu = E_F \tag{2}$$

În fig. 3 s-a notat cu $-\varphi_{ac}$ potențialul electrostatic în afara cristalului semiconductor impurificat, cu E_0 nivelul energetic cel mai de jos al benzii de conducție și cu $-e\varphi$ energia unui electron în afara semiconductorului. Ca energie zero (de referință) se consideră potențialul electrostatic în interiorul cristalului. Cantitatea χ se numește *afinitatea* cristalului sau *funcția de lucru*. Extragerea unui electron din cristal cere energia $e\varphi$. Aici φ se cheamă *funcție de lucru termoelectronică totală*.

Fie n_d densitatea electronilor disponibili în impurități. La O°K banda de conducție este complet goală. Mărind temperatura electronii vor migra în banda de conducție și fie n_i densitatea acestora.

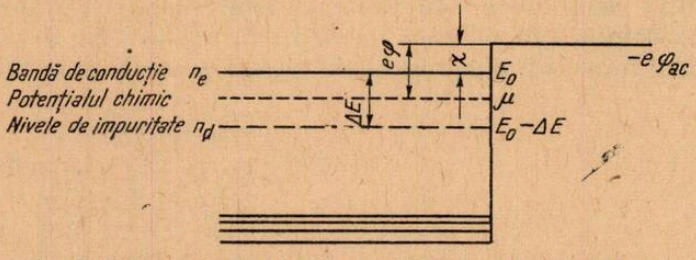


Fig. 3. Dispunerea nivelelor de energie pentru semiconductorul cu exces de impurități [2]

Dacă notăm cu σ *conductivitatea electrică efectivă* a mostrei semiconductoare considerată, definită ca fiind raportul curent-tensiune între fețele opuse ale unui cub de volum unitate din material, aceasta este legată de n_i prin relația :

$$\sigma = n_i \cdot e \cdot \mu_e \tag{3}$$

în care e reprezintă sarcina electronului iar μ_e *mobilitatea* lui (viteza electronului raportată la valoarea cîmpului electronic care-l antrenează).

Presupunînd că la o anumită temperatură T drumul liber mijlociu al electronului are o valoare constantă λ_0 mobilitatea μ_e se exprimă funcție de λ_0 prin :

$$\mu_e = \alpha(T)\lambda_0 \tag{4}$$

în care factorul $\alpha(T)$ depinde de temperatură și de masa m^*a electronului în banda de conducție. Au fost stabilite [5] relații care dau poziția nivelului Fermi și densitatea electronilor în banda de conducție în funcție de n_d. Notînd $\beta(T) = \frac{4e}{3h\alpha(T)}$, aceste relații se scriu:

$$\mu = E_0 - \frac{\Delta E}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{n_d}{2} \frac{\beta^3}{h^6} \right] \tag{5}$$

și

$$n_l = (2n_d)^{\frac{1}{2}} \beta^{\frac{3}{2}} (T) \exp \left(\frac{\Delta E}{2kT} \right) \tag{6}$$

h și k fiind constantele Planck și respectiv Boltzmann. Scoțînd $\frac{\Delta E}{2}$ din (5) și purtîndu-l în (6), apoi înlocuind noua expresie obținută pentru n_1 în (3) se obține în cele din urmă:

$$\sigma = \frac{8e^2}{3} \beta^3(T) \lambda_0 \exp \left[\frac{\mu - E_0}{kT} \right] \tag{7}$$

expresie care prin dependența lui σ și μ pune în evidență dependența lui σ de n_d prin ecuația (5).

Schottky [3] a dedus expresia densității curentului termoelectronic j_0 ce poate fi extras din catod:

$$j_0 = A(1 - r)T^2 \exp [-e\varphi/kT] \tag{8}$$

unde r este coeficientul mediu de reflexie al electronilor la suprafața emisivă

$$\varphi = \chi + E_0 - \mu \tag{9}$$

iar A este o constantă de material ce are valoarea:

$$A = 4\pi m^* k^2 e \tag{10}$$

și care se numește *constantă termoelectronică universală*. Din (9), $E_0 - \mu = \varphi - \chi$ și ținînd seama de (5) se obține

$$j_0 \sim n_d^{\frac{1}{2}} T^{\frac{5}{4}} \exp \left[-\left(\chi + \frac{\Delta E}{2} \right) / kT \right] \tag{11}$$

expresie ce pune în evidență dependența lui j_0 de n_d și T. Odată produs, catodul trebuie *activat*. Activarea catodului se face în vid la 900°C. Prin *activare* se înțelege procesul de impurificare a semiconductorului, în scopul aproprierii nivelului Fermi de banda de conducție și implicit al creșterii emisiei termoelectronice relevată în (11). În cazul catodului depus cu $BaCO_3$, la această temperatură $BaCO_3$ se descompune, degajînd CO. Carbonul obținut din arderea liantului și oxidul de carbon reduc parțial oxidul de bariu. Trecerea curentului prin suportul catodului produce disocierea oxidului de bariu la suprafața de separare metal-semiconductor. Bariul difuzează de pe suprafața suportului spre suprafața catodului formînd acolo o peliculă de bariu metalic. Oxigenul eliberat în timpul activării „se ridică" la suprafața catodului, combinîndu-se o parte cu atomii de bariu din pelicula metalică, cealaltă parte fiind evacuată continuu din incinta de formare. Prin evacuarea oxigenului care fusese conținut în oxidul de bariu, rămîne un surplus de bariu metalic în rețeaua cristalină a peliculei superficiale de oxid de bariu, care va duce la „înăl-

țarea" nivelului Fermi spre banda de conducție contribuind astfel la scăderea lucrului de extracție, care printr-o bună activare poate ajunge sub 1 eV. Dacă se exprimă σ funcți e de ΔE în exponențială, apoi se reprezintă grafic $\ln\sigma$ funcție de $\frac{1}{T}$ pe intervale limitate de temperatură, se obține o dependență liniară, de pantă $\Delta E/2\kappa$, din care se poate deduce ΔE.

Urmărind fig. 4 în ipoteza că excesul stoechiometric de bariu mărește conductivitatea, se observă că prezența CO_2, duce la o scădere a lui σ lucru care era de așteptat, întrucît CO_2 oxidează bariul în exces, scăzînd

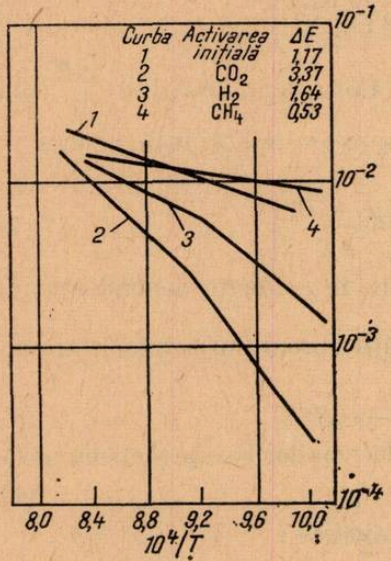


Fig. 4. Dependența conductivității electrice efective a mostrei de (Ba Sr)O de inversul temperaturii și de starea de activare. [2]

astfel n_d și deci σ. O creștere a lui σ se obține introducînd în incintă hidrogen sau CH_4, care vor reduce oxidul, eliberînd bariu.

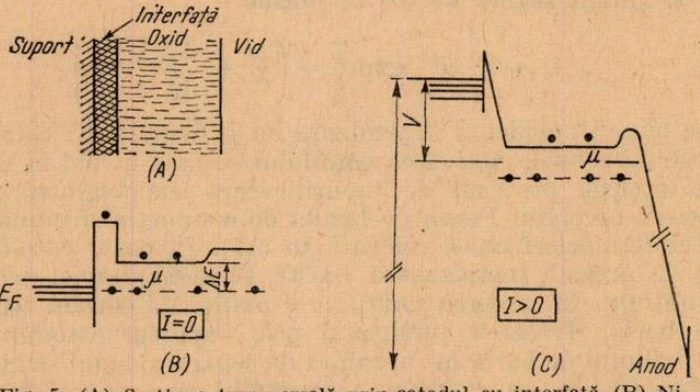


Fig. 5. (A) Secțiune transversală prin catodul cu interfață. (B) Nivelele de energie în absența emisiei. (C) — nivelele de energie după stabilirea curentului. [2]

Am neglijat pînă aici interacțiile chimice ce pot avea loc la interfața metal-semiconductor, între metalul suportului și atomii semiconductorului. Aici se formează un strat de interfață (fig. 5) rău conducător, care poate limita densitatea curentului electronic emis.

La catozii cu oxid, densitatea curentului electronic emis este guvernată de cîmpul electric la suprafaţă. Stratul de interfaţă preia o parte din tensiunea aplicată (anod-catod), micşorînd astfel cîmpul la suprafaţa catodului influenţînd deci emisia termoelectronică. Dependenţa emisiei termoelectronice de cîmpul electric este pusă pe seama neregularităţilor suprafeţei catodului. Catodul activat trebuie ferit de otrăvire cu oxigen sau cu alte gaze active. Odată otrăvit, catodul se poate recupera dacă rezerva de bariu nu a fost epuizată. Viaţa catodului cu oxid este determinată de mai mulţi parametrii : de rezistenţa lui mecanică, de evitarea supraîncălzirii (care dezlipeşte semiconductorul de suport), de excesul stoechiometric de bariu în oxid, de bombardamentul ionic, etc. Vom prezenta pe scurt în cele ce urmează cîteva tipuri de catozi pe bază de oxid, experimentaţi cu succes în descărcările în gaze cu bombardament ionic intens şi densitate mare de curent.

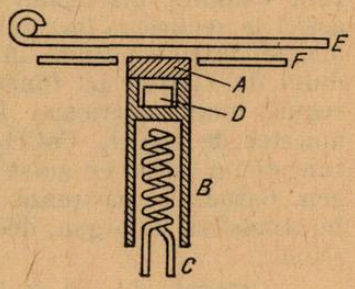


Fig. 6 Secţiune transversală prin catodul „L"

Catodul L prezentat în fig. 6 se compune dintr-un filament încălzitor C, un suport B de Mo, o tabletă D de $BaCO_3$ şi o bucată de tungsten poros A.

Funcţionarea lui se bazează pe descompunerea carbonatului şi reducerea oxidului de bariu obţinut de către tungstenul poros (17 %—20 % porozitate). Rezultă vapori de bariu care urcă la suprafaţa pastilei poroase dînd în contact cu oxigenul de aici, oxid de bariu.

Densitatea curentului emis de catod la 1250°C în vid este de zeci de A/cm² şi viaţa sa de ordinul a 2000 de ore. Are proprietăţi mecanice excelente şi se poate recupera după otrăvire.

Catodul „MATRIX" O suspensie de $BaSrCO_3$ în amilacetat sau amilacetat şi nitroceluloză (ca lianţi) se toarnă în porii unei benzi sinterizate din nichel şi activatori obţinută astfel : o plasă din nichel „220" (un nichel „activ" conţinînd elemente ce difuzează şi reacţionează cu oxidul pentru a forma activatori) umplută cu un amestec de pulbere, activator (2 % ZrH_2) şi liant. Îndepărtarea liantului se face la 200°C apoi banda astfel obţinută se sinterizează în hidrogen la 1100°C. Catodul are o viaţă lungă şi o emisie de 10A/cm² la 850°C în atmosferă de argon la 1 torr.

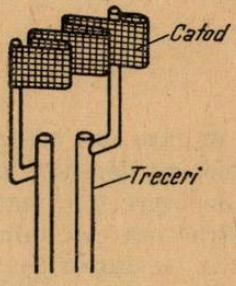


Fig. 7 Catodul de suprafaţă mare

Catodul de BaSrO de suprafaţă mare prezentat în fig. 7 se obţine prin pulverizarea unei suspensii de $BaSrCO_3$ în liant pe ambele suprafeţe ale unei plase din nichel „220".

În locul acestei plase se poate folosi o bandă „matrix" sinterizată, montată în modul arătat în fig. 7.

Testaţi la 850°C în atmosferă de argon la 1 torr, primul dă 1A/cm², al doilea 1,5 A/cm² şi o rezistenţă mecanică mai bună.

Catodul „MOLDED" se obţine prin amestecarea pulberii de nichel cu activatori şi cu carbonaţi de Sr şi Ba. Amestecul se presează într-o matriţă apoi se scoate şi se sinterizează la 1000°C. Prezintă dezavantajul unei degazări de durată datorită umplerii porilor de nichel cu oxid de bariu

și stronțiu. Dacă se activează în H_2, această durată se poate scurta. Testat la 850°C în atmosferă de argon la 1 torr dă o emisie de 3A/cm². Rezistă destul de bine bombardamentului ionic intens și agenților de contaminare din descărcare.

Catodul „DISPENSER" din tungsten cu încălzire directă se confecționează din tungsten poros impregnat cu un material emisiv. Încălzind catodul, materialul emisiv difuzează spre suprafață contribuind astfel la reducerea lucrului de ieșire. S-au obținut densități de curent de 5A/cm² în laserii ionici, în funcționare continuă la o temperatură a catodului de 1100°C. La funcționarea în puls, densitățile de curent sînt de regulă mult superioare. Impregnarea se face prin transformarea unui amestec de $BaCO_3$, $CaCO_3$ și Al_2O_3 în $3BaO.CaO.Al_2O_3$, îmbibînd apoi tungstenul poros cu acest oxid compus, la 1700°C în atmosferă de hidrogen. Catodul se păstrează pentru perioade lungi în containere vidate sau în atmosferă de argon, deoarece aluminatul de bariu și calciu este higroscopic.

Catodul cu oxid de toriu. Ca și în cazul celorlalți catozi de bază de oxid, și acest catod se obține printr-unul din procesele uzuale de acoperire sau prin presare și sinterizare.

Suportul catodului se confecționează din tungsten, molibden sau tantal. Degazarea catodului se face la o temperatură superioară temperaturii de funcționare (2000°K) printr-o creștere gradată a temperaturii catodului cu evacuarea continuă a gazelor rezultate. Densitatea curentului în vid la 2000°K și în regim de impulsuri are valori în jurul lui 5A/cm². După cum se observă catodul are avantajul unei funcționări optime la o temperatură destul de ridicată.

Catodul cu $BaZrO_3$. Spre deosebire de catozii descriși anterior acesta se comportă mai bine în atmosferă oxidantă care — se pare — alături de bombardamentul ionic stimulează procesul de activare al catodului.

Suportul îl constituie o plasă de platină depusă cu $BaZrO_3$ sau $BaZrO_3$ în amestec cu $BaSrCO_3$ folosind ca liant nitroceluloza. Îndepărtarea liantului se face în aer cald la 200°C timp de cîteva minute. Performanțele catodului în atmosferă oxidantă sînt notabile. Încălzit la 1100°C în aer la o atmosferă s-au obținut densități de curent superioare lui 5 mA/cm² pentru o distanțare a electrozilor de 0,5 cm.

4. Catodul cavitar (gol)

O altă categorie de catozi folosiți în descărcările în gaze sînt catozii cavitari. De construcție relativ simplă, aceștia pot furniza densități de curent de ordinul zecilor de A/cm², avînd un lucru de ieșire mai mare decît cel al catozilor cu oxid (4 eV față de 1 eV). Structura catodului, conține o cavitate ai cărei pereți sînt suprafețele emisive. Cavitatea poate avea forma unei emisfere sau cilindru. S-au experimentat și catozi goi multicavitate care se pare dau un randament mai bun (o emisie mai ridicată în aceleași condiții de funcționare). [9], [11].

Pentru geometria cilindrică (prezentată în fig. 8), în linii mari mecanismul de funcționare este următorul: se suflă gazul prin catod la o presiune p. Pentru o gamă largă a ratelor de flux, produsul între pre-

siunea gazului prin catod şi diametrul interior al catodului scade de la intrare la ieşire, datorită descreşterii presiunii pusă pe seama rezistenţei la curgere. Graţie acestui fenomen, fiecărei rate de flux îi va corespunde în catod o zonă de maximă emisie termoelectronică. În această zonă vom întîlni ioni pozitivi, atomi metastabili, radiaţie, etc. Aici este „izvorul" de plasmă. Electronii emişi aici, vor migra spre anod. O parte din aceştia vor suferi ciocniri inelastice cu atomii întîlniţi în cale, restul vor atinge

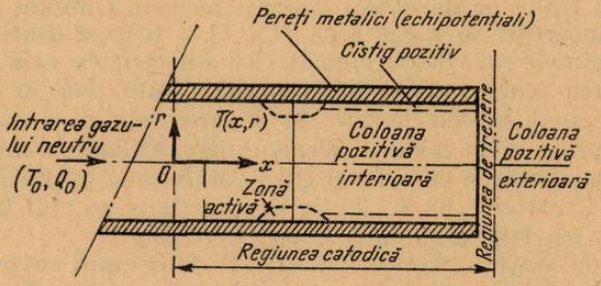


Fig. 8. Schema simplificată a regiunii catodice a descărcării în arc cu catod cavitar [9]

anodul fără a se ciocni. Curentul electronic în descărcare va rezulta din suma curenţilor furnizaţi de electronii care ciocnesc atomii ionizîndu-i, de electronii obţinuţi prin ionizarea atomilor şi de electronii care nu suferă ciocniri. Un curent ionic spre catod va bombarda catodul şi îşi va aduce contribuţia la ridicarea temperaturii acestuia pînă la 2 500°K. Densitatea curentului în zona „izvorului" de plasmă este enormă (3 400 A/cm^2 la funcţionarea în impulsuri şi 1 200 A /cm^2 la funcţionarea continuă) pe cînd în coloana pozitivă este — după cum am mai spus — de ordinul zecilor de A/cm^2. Amorsarea descărcării prin folosirea catodului cavitar impune respectarea anumitor condiţii privind presiunea gazului în tubul de descărcare, fluxul de gaz prin catod, tensiunea de alimentare a tubului, puritatea gazului, etc.

Materialul din care se confecţionează catodul trebuie să reziste temperaturilor mari ($>$2 500°K), de aceea catozii cavitari se confecţionează din materiale rezistente mecanic şi termic (tantal, molibden, wolfram).

Mecanismul înaltei emisii termoelectronice întîlnite la aceşti catozi nu se cunoaşte exact, se presupune că această emisie este crescută de emisia de cîmp şi de emisia de ioni secundari. Catozii cavitari funcţionează atît în regim rece cu o preionizare iniţială în radiofrecvenţă cît şi în regim cald, aceştia din urmă realizîndu-se prin depunerea interiorului cavităţii cu carbonaţi de stronţiu şi bariu sau din benzi „matrix" sinterizate şi depuse, ce înfăşoară o cavitate cilindrică (sau mai multe), de care se sudează apoi două bare de nichel 220 folosite la încălzirea catodului. Catozii calzi depuşi furnizează densităţi de curent de ordinul a 3A/cm^2 sau mai mari avînd un lucru de ieşire mai scăzut şi un timp mediu de viaţă de 1000 ore, fără o pulverizare notabilă şi fără vreo modificare în emisie. Ca o recomandare constructivă, pereţii cavităţii catodice să fie dimensionaţi de aşa manieră încît 90—95 % din energia înmagazinată aici să fie radiată, de asemenea lungimea catodului să fie cel puţin de şase ori mai mare decît diametrul cavităţii [11].

5. Discuții, concluzii

Din cele prezentate pînă aici se desprind o serie întreagă de caracteristici care plasează catozii cu oxid și pe cei cavitari în suita celor mai eficaci emițători de electroni folosiți în descărcările în gaze nobile sau vid, cu cea mai simplă tehnologie de fabricație. Există și alte tipuri de catozi (ca de pildă catodul din LaB_6) cu tehnologii mai complexe și mai pretențioși în ceea ce privește condițiile de funcționare. Mecanismul exact de funcționare al tipurilor de catozi descriși nu este complet elucidat. S-au făcut totuși încercări în acest sens [1], [11] fiecare dintre teorii avînd calitățile și lacunele sale. Esențial este că indiferent de valabilitatea uneia sau alteia dintre teorii catozii arătați aici rămîn pînă în prezent emițătorii demn de luat în considerație în experiențele de descărcări în gaze cu bombardament ionic intens. Recomandăm utilizarea catozilor descriși în special în descărcările în vid sau gaze nobile pînă la presiuni de ordinul sutelor de tori, catodul de $Ba\,Zr\,O_3$ comportîndu-se mai bine în descărcările în gaze reactive (Cl_2, SF_6, O_2, CO_2, H_2O).

Durata de viață a acestor catozi este de ordinul sutelor sau chiar a miilor de ore de funcționare. La catozii depuși se pare că această performanță se datorează prezenței stronțiului în oxidul dublu de stronțiu și bariu rezultat în urma descompunerii $[Ba, Sr]CO_3$ conform reacției:

$$[Ba,Sr]CO_3 \rightleftarrows [Ba,Sr]O + CO_2$$

în timp ce bariul metalic obținut prin disocierea $[Ba,Sr]O$ sau în urma reacției acestuia cu suportul (așa cum se întîmplă în cazul catodului DISPENSER tungsten-bariu)

$$6\,BaO + W \rightleftarrows Ba_3\,WO_6 + 3Ba$$

stimulează emisia termoelectronică.

BIBLIOGRAFIE

1. Handbook of vacuum physics — Pergamon Press — 1966, vol. 2.
2. *EISENSTEIN, S.A.* „Oxide Coated Cathodes" in: Advances în Electronics — vol. 1, Academic Press Inc., Publishers New York, N.Y. 1948.
3. *KAPȚOV, N.A.* — „Fenomene electrice în gaze și vid" — Editura Tehnică, 1955.
4. *BĂDĂRĂU, E; POPESCU, I* — „Gaze ionizate — procese fundamentale" — Editura Tehnică București 1963.
5. *SEITZ, F* „Modern Theory of Solids" — Mc. Graw Hill, New York, 1940.
6. *Mac NAIR, D* — I.E.E.E.J. of Quantum Electronics, Q.E-5, Nr. 9, September 1969,
7. *RITTNER, E.S.; AHLERT, R.H.; RUTLEDGE, W.C.* J. of applied physics, *28*, Nr. 2. february 1957, pag. 156—166.
8. *DELCROIX, J.L; MINOO. H; TRINDADE, A.R.*; Le journal de physique, Tome 29, Juillet 1968, pag. 605—610.
9. *DELCROIX, J.L.; MINOO, H; TRINDADE, A.R.*; Rev. Roum, de Phys., Tome 13, nr. 5, pag. 401—422, Bucarest 1968.
10. *HOLLOS, G; BĂLTĂTEANU, N* — Studii și cercetări de fizică — TOMUL 16, Nr. 8, 1964 pag. 923—940.
11. *LIDSKY, L.M.; ROTHLEDER, S.D.; ROSE, D.J.*; and *YOSHIKAWA, S* — J. of applied physics, 33, Nr. 8, august 1962.

CONSTANTELE CRITICE ALE LICHIDELOR FUNCȚIE DE VARIAȚIA VOLUMULUI

Dr. ing. *VASILE POPOVICI*, București

1. După cum se știe intervalul de existență al unui lichid este cuprins între punctul său de solidificare — adică temperatura, limită inferioară — și punctul său critic, adică temperatura la care faza lichidă dispare complet indiferent de presiunea la care este supus lichidul și care constituie deci temperatura limită superioară.

Dacă ne referim la lichidul ideal sau standard așa cum a fost definit într-o lucrare anterioară [1] reamintim că acesta este considerat că nu emite vapori iar moleculele din care este alcătuit nu-și schimbă structura prin variația temperaturii sau presiunii și deci nu se asociază sau se disociază. În mod practic toate lichidele cunoscute sub numele de lichide „normale", departe de punctul lor critic (adică atîta timp cît densitatea vaporilor este neglijabilă) și anume pînă aproape de temperatura de fierbere sub presiune normală, pot fi considerate lichide standard.

Am mai arătat că variația volumului acestor lichide în funcție de temperatură este dată de relația simplă:

$$d = d_0 - \frac{T}{K_1} \tag{1}$$

în care d, este densitatea lichidului standard; $d_0 = \frac{1}{b}$ iar b, este covolumul adică volumul molecular al lichidului (volumul limită inferior presupunînd că moleculele sînt în contact unele cu altele); K_1 este o constantă de atracție proprie fiecărui lichid.

Limitele relației (1) sînt următoarele: atunci cînd $T = 0°K$, $d = d_0 = \frac{1}{b}$; iar cînd $d_0 = \frac{T}{K_1}$, d se anulează; prin urmare densitatea lichidului se anulează, respectiv volumul său devine infinit, atunci cînd $T = \frac{K_1}{d_0}$ $K_1 b = \theta$

Deci la această temperatură θ pe care o vom denumi temperatura „limită", volumul lichidului ideal nu mai există, moleculele sale se risipesc la infinit ele nemaiputînd să fie reținute prin forțele de atracție, deci are loc o vaporizare bruscă a întregii mase de lichid.

Acest lucru s-ar întîmpla și cu lichidele reale dacă la orice temperatură toate moleculele lichidului ar avea aceeași energie cinetică (adică energia cinetică medie pe care o au în realitate moleculele).

Datorită însă fenomenului repartiției vitezelor moleculare acestea capătă viteze foarte deosebite, de la zero la valori foarte mari (conform teoriilor cunoscute ale probabilităților) astfel că, la o anumită temperatură rămîne constantă numai energia cinetică medie. Moleculele cu viteze foarte mari au posibilitatea să iasă din masa lichidă dînd astfel naștere la faza vapori, astfel că un lichid real începe să emită vapori chiar de la temperaturi foarte joase.

Dar această proporție a moleculelor cu viteze mari crește foarte repede cu temperatura astfel că vom avea în paralel (în echilibru), faza lichidă cu o densitate din ce în ce mai mică și faza de vapori cu o densitate din ce în ce mai mare, pe măsură ce temperatura crește.

Este evident că la o anumită temperatură se va ajunge la starea de echilibru complet cînd densitatea lichidului este egală cu cea a vaporilor şi deci suprafaţa de separaţie între cele două faze dispare complet.

La această temperatură T_c, cunoscută sub numele de „temperatură critică" faza lichidă propriu-zisă dispare (indiferent de presiune).

Dacă revenim la lichidul ideal amintim din nou că trecerea acestuia în starea de vapori se face în mod progresiv, adică densitatea lichidului scade progresiv şi de-abia la temperatura limită θ, el se transformă în gaz sau vapori propriu-zişi; din contră la lichidul real cele două faze apar concomitent, coexistă şi evoluează împreună dar în sens contrar (cînd creşte densitatea la una, scade la cealaltă) şi tind una către cealaltă astfel că la o altă temperatură limită, T_c mai joasă (temperatura critică), cele două faze se confundă avînd aceeaşi densitate şi structură moleculară.

Se constată din verificările experimentale că energia cinetică corespunzătoare temperaturii critice T_c, este exact jumătate din energia cinetică corespunzătoare temperaturii limită θ.

Totul se petrece ca şi cînd coexistenţa celor două faze începe chiar de la zero absolut(lichidul ideal nu prezintă fenomenul congelării) şi evoluţia lor concomitentă şi inversă în funcţie de temperatură ajunge la punctul de echilibru (la T_c) la jumătatea drumului dintre zero absolut şi θ în timp ce evoluţia completă a lichidului ideal care se face într-un singur sens şi cu o singură fază, se face între zero absolut şi θ. Deci $T_c = \frac{\theta}{2}$

În fig. 1 este reprezentată grafic densitatea lichidului şi densitatea vaporilor în funcţie de temperatură.

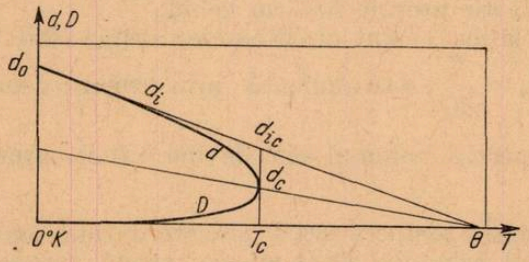


Fig- 1

Variaţia densităţii lichidului ideal este dată de dreapta $d_0\theta$; variaţia densităţii lichidului real este reprezentată de curba $d_0\ d_c$, iar variaţia densităţii vaporilor, de curba d_c O°K

Reiese din figură că $T_c = \frac{\theta}{2}$

Deci densitatea critică ideală $d_{ci} = \frac{d_0}{2} = \frac{1}{2b}$, iar densitatea critică reală

$$d_c = \frac{d_{ci}}{2} = \frac{d_0}{4} = \frac{1}{4b}.$$

sau $$V_c(\text{volumul critic}) = 4\ b \qquad (2)$$

La această relaţie (2) s-a ajuns încă demult în fizică şi chimia fizică atît din unele verificări experimentale cît şi din studierea diferitelor ecuaţii de stare.

— Din formulele precedente rezultă că dacă se cunoaşte densitatea unui lichid la două temperaturi deosebite, dar departe de temperatura critică, din relaţia (1), se poate calcula imediat d_0 şi K_1

De aici se pot obţine foarte uşor constantele critice :

$$d_c = \frac{1}{v_c} = \frac{d_0}{4} = \frac{1}{4b} \tag{3}$$

şi

$$T_c = (d_0 - d_{ci})\, K_1 = K_1 \frac{d_0}{2} \tag{4}$$

Putem porni direct de la cele două densităţi şi anume : d_1 la care corespunde T_1 şi d_2 la care corespunde T_2 :

punem $$d_1 - d_2 = \Delta d$$

$$T_2 - T_1 = \Delta T$$

De asemenea $$\frac{d_1 + d_2}{2} = d_m$$

şi $$\frac{T_1 + T_2}{2} = T_m$$

Atunci putem calcula imediat constantele critice :

$$T_c = \frac{1}{2}\left(d_m \frac{\Delta T}{\Delta d} + T_m\right) \tag{5}$$

şi $$d_c = \frac{T_c}{2} \cdot \frac{\Delta d}{\Delta T} \tag{6}$$

sau $$d_c = \frac{1}{4}\left(d_m + T_m \frac{\Delta d}{\Delta T}\right) \tag{7}$$

— Se poate calcula temperatura critică folosind numai coeficientul de dilatare α, al lichidului la o temperatură T.

Dacă exprimăm pe $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$, în funcţie de cele două densităţi d_1 şi d_2, se obţine :

$$\frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2} \cdot \frac{1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta d}{d_m} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \alpha \tag{8}$$

de unde :

$$\frac{\Delta T}{\Delta d} d_m = \frac{1}{\alpha}$$

înlocuind în (5), se obţine în cele din urmă

$$T_c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha} + T\right) \tag{9}$$

sau

$$T_c = \frac{1 + \alpha T}{2\alpha} \tag{9'}$$

În același mod din (6) și (7) se obține :

$$d_c = \frac{d}{4}(1+\alpha T) \tag{10}$$

de unde se poate calcula foarte exact și covolumul b, deoarece $d_c = \frac{1}{4b}$ și deci

$$b = \frac{v}{1 + \alpha T} \tag{10'}$$

Din (9') și (10) se obține :

$$d_c = \frac{d}{2} \cdot \alpha T_c \tag{11}$$

În sfîrșit eliminînd pe α din (9) și (10) se obține :

$$d_c = \frac{d}{2\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)} \tag{12}$$

Menționăm că în formulele de mai sus coeficientului de dilatare care trebuie exprimat prin expresia analitică $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$, îi corespunde temperatura T și la amîndouă le corespunde densitatea lichidului d.

Din toate relațiile de mai sus care se deduc unele din altele vom reda verificarea numerică a relației (9) adică T_c în funcție de α, la o serie de lichide normale.

Tabel 1

Verificarea numerică a relației (9), T_c în funcție de α

Lichid	T_c determinat	T_c calculat
Bromură de etil	231	231
Benzen	288	286
Toluen	321	322
Tetraclorură de carbon	283	285
Cloroform	263	262
Brombenzen	398	404
Brom	303	305
Eter etilic	194	195
n-hexan	235	237
n-pentan	197	197
n-heptan	267	271
n-octan	297	306
clorură de metil	143	140
$SiCl_4$	230	230
Clorură de etil	187	184
Formiat de etil	236	232
$SnCl_4$	317	308

De asemenea dăm şi verificarea relaţiei (12) adică d_c în funcţie de T_c şi densitatea d la o temperatură oarecare T.

Din examinarea celor două tabele rezultă că se pot calcula cu mare precizie datele critice T_c şi d_c ale unui lichid normal, cunoscînd doar două densităţi ale lichidului la două temperaturi deosebite (variaţia volumului

Tabel 2

Verificarea numerică a relaţiei (12), d_c în funcţie de T_c

Lichid	d_c determinat	d_c calculat
Eter etilic	0,2625	0,263
Benzen	0,304	0,305
Cloroform	0,516	0,513
Toluen	0,292	0,289
Fluorbenzen	0,350	0,350
Clorură de metil	0,370	0,366
Acetat de etil	0,308	0,309
Clorură de etil	0,330	0,335
Tetraclorură de carbon	0,558	0,545
n-pentan	0,232	0,233
n-hexan	0,234	0,232
n-heptan	0,234	0,233
n-octan	0,232	0,230
Sn Cl_4	0,743	0,744
Fluorbenzen	0,354	0,350
Iod-benzen	0,580	0,578
Acetat de metil	0,325	0,326
Acetat de propil	0,297	0,302
Formiat de propil	0,309	0,304
Propionat de etil	0,298	0,304
Propionat de metil	0,312	0,315

în funcţie de temperatură), sau respectiv cunoscînd coeficientul său de dilatare. Practic diferenţa de temperatură poate fi numai de 10—20°C.

2. În cele ce urmează să încercăm să arătăm influenţa vaporilor asupra lichidului în starea lui ideală astfel încît să-l transforme în lichid real, a cărui proprietăţi se depărtează din ce în ce mai mult de acelea ale lichidului ideal începînd din vecinătatea temperaturii de fierbere şi pînă la punctul critic pe măsură ce temperatura creşte.

Aşa cum s-a arătat într-o lucrare precedentă [1] presiunea internă la lichide poate fi exprimată prin relaţia :

$$\pi = \frac{K}{v^n}$$

iar la lichidele ideale sau standard n, poate fi considerat egal cu 2 ; de asemenea am presupus că la lichidele standard vaporii sînt inexistenţi.

Dacă însă considerăm lichidul înconjurat de o atmosferă formată din proprii săi vapori, moleculele fiind identice în ambele faze, atunci presiunea internă a lichidului în echilibru cu vaporii săi, va fi desigur :

$$\pi = K\left[\frac{1}{v^2} - \frac{1}{V^2}\right] \qquad (13)$$

în care v și V sînt respectiv volumul lichidului și volumul vaporilor; în acest caz termenul $\frac{1}{V^2}$ reprezintă o presiune internă a vaporilor cauzată de moleculele sale și care lucrează în sens opus presiunii interne a lichidului.

Prin integrarea relației (13) se obține lucrul mecanic real al dilatării lichidului $L = \int \pi dr$ pentru aceasta se ia o limită $b = \frac{1}{d_0}$ adică covolumul căruia îi corespunde $V = \infty$ și volumul real al lichidului v_1 la o anumită temperatură T, căruia îi corespunde volumul vaporilor V, la aceeași temperatură și ținînd seama de proporționalitatea dintre lucrul mecanic de dilatare și diferența căldurilor specifice $C_p - C_v$:

$$K\left[\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_1}\right] = (C_p - C_v)\,\Delta T$$

sau

$$K\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{v}\right) = (C_p - C_v)\,T$$

[conform celor expuse într-o lucrare anterioară 1; 2]
vom avea:

$$K\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{v} - \frac{1}{V}\right) = (C_p - C_v)T \tag{14}$$

sau

$$d_0 - d - D = \frac{(C_p - C_v)T}{K} = \frac{T}{K_1} \tag{15}$$

în care d = densitatea lichidului real, D = densitatea vaporilor

$$\frac{C_p - C_v}{K} = \frac{1}{K_1} \quad \text{constant}$$

Dar (15) se poate scrie:

$$d_0 - \frac{T}{K_1} = d + D$$

iar $d_0 - \frac{T}{K_1} = d_i$ (densitatea lichidului ideal sau standard conform formulei (1))
Deci

$$d_i = d + D \tag{16}$$

Prin urmare densitatea lichidului ideal este în orice moment suma densităților lichidului real și a vaporilor săi.

Aceasta este o relație fundamentală avînd o exactitate riguroasă în tot intervalul de existență al fazei lichide, adică de la temperatura de solidificare și pînă la temperatura critică.

Verificarea indirectă a acestei relații s-a făcut încă de multă vreme cînd s-a stabilit o ecuație empirică denumită regula diametrului liniar (Cailletet și Mathias), binecunoscută în fizică și chimia fizică:

$$d + D = \mathrm{A} - \mathrm{B}t \tag{17}$$

Din cele expuse mai sus rezultă că coeficienţii empirici A şi B, capătă o semnificaţie exactă şi anume

$$A = d_0 = \frac{1}{b} \quad \text{şi} \quad B = \frac{1}{K_1}$$

Din relaţia (16) rezultă că la temperaturi depărtate de temperatura critică, D densitatea vaporilor este neglijabilă şi avem atunci :

$$d_i = d$$

La temperatura critică $d = D$ şi deci densitatea critică ideală $d_{ci} = 2\, d_c$ aşa cum s-a arătat mai sus.

3. Concluzii

Se constată din cele expuse mai sus că variaţia volumului unui lichid în funcţie de temperatură şi departe de punctul său critic, este suficientă pentru a fixa limitele lichidului : adică pentru a calcula datele sale critice T_c şi V_c. Pentru aceasta este necesară doar determinarea volumului (sau densităţii) lichidului la două temperaturi, sub temperatura de fierbere sub presiune normală, intervalul de temperatură putînd fi foarte redus (10—20°C). De asemenea în loc de două densităţi se poate folosi numai coeficientul de dilatare $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$ care exprimă de fapt tot variaţia lichidului cu temperatura.

Cu ajutorul regulei diametrului liniar pe care am arătat-o mai sus, cunoscută de mult în fizică şi chimia fizică se determină sau se verifică şi astăzi temperaturile critice ale lichidelor, dar pentru aceasta trebuiesc calculaţi cei doi coeficienţi empirici A şi B ceea ce necesită determinarea şi a densităţii vaporilor la două temperaturi.

În formulele propuse de noi însă avem

$$T_c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\alpha} + T\right) \text{şi} \quad d_c = \frac{d}{4}(1 + \alpha T)$$

adică calculăm datele critice cunoscînd numai coeficientul de dilatare α, la temperatura T, care se determină foarte uşor la temperatura camerei prin metodele cunoscute (picnometru).

— Amintim că există diverse formule semiempirice din care se poate calcula şi presiunea critică p_c, funcţie de T_c şi V_c. Avem astfel :

$$p_c = \frac{R}{4M} \cdot \frac{T_c}{V_c} \tag{18}$$

în care R este constanta gazelor perfecte.

Dacă înlocuim pe T_c şi V_c cu valorile lor de mai sus se obţine :

$$p_c = \frac{R}{32M} \cdot \frac{d}{\alpha}(1 + \alpha T)^2 \tag{19}$$

Avem deci toate cele trei constante critice T_c, V_c şi p_c, calculate numai din coeficientul de dilatare sau variaţia volumului lichidului la temperaturi obişnuite, depărtate de punctul critic.

Reamintim că se obţin rezultate foarte exacte dar numai cu lichidele care se comportă ca lichide normale.

BIBLIOGRAFIE

1) V. *POPOVICI*, Rev. Roumaine Phys. 9, 10, —971 —976 (1964)
2) V. *POPOVICI*, St. cerc. chim. Tom 16, nr. 8 p. 647—649 (1968)

IMPLICAŢIILE CONSUMULUI UNOR ALCALOIZI

Prof. *MIRCEA MIRONESCU* *, Bucureşti

Statisticile OMS (Organizaţiei Mondiale a Sănătăţii), atrag atenţia în mod îngrijorător asupra consumului exagerat a unor alcaloizi spre exemplu : cafeina, nicotina, teobromina şi teina pe care omul modern, de la copil, tînăr, adolescent pînă la persoane adulte şi bătrîne, le preia zilnic în cantităţi mereu crescînde respectiv din cafea, tutun, cacao-ciocolată şi ceai.

Consumul mondial de cafea s-a triplat în ultimii 10 ani iar cel de tutun şi cacao este de patru ori mai mare. Cifrele privind consumul acestor produse pe cap de locuitor nu sînt concludente deoarece sînt diferenţe ferme de la ţară la ţară şi chiar de la grupe de vîrstă şi la fiecare individ.

Consumul de ceai se menţine constant, indicînd chiar un uşor regres în ţările tradiţional consumatoare de ceai (Anglia, S.U.A., U.R.S.S., etc) în favoarea creşterii consumului de cafea, tutun, cacao şi ceai medicinal.

În grupa alcaloizilor sînt incluse substanţele naturale, care conţin în moleculă atomi de azot, legaţi covalent în heterocicli, cu caracter bazic şi acţiuni fiziologice caracteristice.

Numele de alcaloizi a fost introdus în chimie în anul 1818 de către W. Meissner, denumire în prezent depăşită, deoarece ulterior s-au descoperit în plante diverşi compuşi cu caracter bazic, adesea chiar mai pronunţat ca : amine simple, aminoalcooli, lectine, betaine, metil-purine, vitamine etc. şi chiar compuşi de origine animală ca adrenalina.

Obişnuinţa de a trata alcaloizii în aceeaşi clasă este eronat, deoarece alcaloizii din punct de vedere structural, fac parte din clase de substanţe diametral diferenţiate.

În general, alcaloizii sînt prezenţi mai frecvent în plantele dicotiledonate şi ceva mai rar în monocotiledonate şi în criptogame. În mod curent într-o plantă apar mai mulţi alcaloizi cu structuri foarte diferenţiate, astfel, în coaja lemnului de Chinchina apar alături de chinină şi alţi peste 30 alcaloizi, iar în tutun peste 15 alcaloizi.

Conţinutul de alcaloid al unei plante variază în funcţie de regiune (tipul solului şi climă), după anotimpul recoltării, modul de recoltare, de conservare şi de prelucrare al plantei.

În ceea ce priveşte rolul fiziologic al alcaloizilor se pare că acesta nu este de importanţă vitală pentru plantă, atribuindu-se, fără a fi perfect elucidat, ca avînd rol de apărare a plantelor împotriva atacului insectelor şi animalelor sau sînt consideraţi drept produşi de dezasimilaţie şi

* Liceul Gh. Şincai.

de degradare a proteinelor, deoarece planta nu are posibilităţi de excreţie comparabile cu cele ale animalelor.

În prezent sînt cunoscuţi peste 500 de alcaloizi şi la marea majoritate, structurile lor sînt cunoscute, obţinîndu-se chiar şi compuşii prin sinteze.

Clasificarea alcaloizilor prezintă dificultăţi din cauza diversificării exagerate a structurilor, motiv pentru care vom adopta clasificarea chimică bazată pe natura principalului nucleu heterociclic :

— Alcaloizi cu nucleu pirolidinic (higrina şi cuschigrina etc.).

— Alcaloizi cu nucleu piperidinic sau piridinic (cocaina, conhidrina, coniceina, coniina, pelletierina, lobelina, arecolina, guvacina, ricinina, etc.)

— Alcaloizi cu nuclee piridinice legate de nuclee pirolidinice sau piperidinice (nicotina, pirolidina, anabasina, etc.)

— Alcaloizi cu nuclee pirolidinice şi piperidinice condensate (atropina, hiosciamina, cocaina, scapolamina, convolamina etc.)

— Alcaloizi cu nuclee chinoleinice şi chinuclidinice (chinina, cinconina, chinidina, etc)

— Alcaloizi cu nucleu izochinoleinic (anhalamina-narcotina, morfina, codeina, tebaina, papaverina, berberina, canadina, heroina, opiul, etc.)

— Alcaloizi cu nucleu indolic (gramina, eserina, ergotina, yohymbina, stricnina, brucina, etc.).

— Alcaloizi cu nucleu imidazolic (pilocarpina, acid pilopic etc).

— Alcaloizi cu nucleu pirolizidinic (necine şi acizi necici etc).

— Alcaloizi cu nucleu chonolizidinic (lupinina, sparteina, etc.)

— Alcaloizi din grupa purinei (teobromina, teofilina, cafeina, teina, ademina, guanina, etc.).

În cele ce urmează vom aborda cîteva aspecte ale unui număr de patru alcaloizi din care trei aparţin grupei purinei (cafeina, teobromina şi teina) şi unul care aparţine grupei cu nuclee pirolidinice sau piperidinice (nicotina).

Cafeaua

Cafeaua comercială este alcătuită din seminţele endosperme ale diverselor specii, dintre care mai răspîndite sînt Caffea-arabica şi Caffea-liberica. Seminţele sînt în prealabil decorticate, după care rezultă cafeaua crudă, care apoi se supune torefierei şi rezultă cafeaua prăjită. Dimensiunile boabelor variază între 6—10 mm lungime şi 4—6 mm grosime avînd greutăţi variabile între 0,10—0,2 g, de culori variabile de la galben pînă la verde sau brun.

Compoziţia cafelei prăjite variază după originea cafelei crude şi după metodele, gradele şi duratele prăjirii. În comerţ sînt numai amestecuri de diferite varietăţi. În timpul prăjirii greutatea bobului scade cu 14—23% datorită pierderii apei şi componenţilor volatili, cafeaua îşi schimbă culoarea şi apar alţi componenţi volatili.

Denumirea de cafea solubilă (Nes) se atribuie produsului uscat care rămîne după tratarea cafelei prăjite-măcinate cu apă potabilă. Operaţia are loc în filtre mari iar extractul apos este uscat cu aer cald şi apoi liofili-

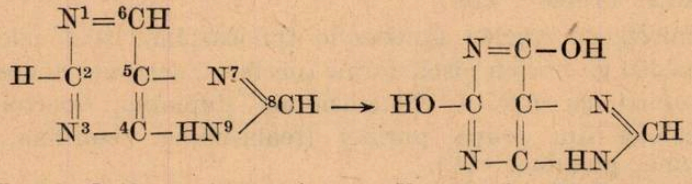
zat. Produsul uscat este amestecat în proporție de 50 % cu zahăr pulbere. Extracția cafelei solubile (Nes) se face de regulă în proporție de 30 % din cantitatea de cafea crudă folosită.

În compoziția cafelei, întîlnim : *substanțe azotate* : cafeina, trigonelina, betaină, colina și amino-acizi ca leucina, acid aspartic și acid spartic (14—15 %); *lipide* 14—15 %; *acizi organici* (acid clorogenic denumit și acid cafetanic 4—5 %); *glucide* (glucoza, fructoza, zaharoza, amidon, celuloză, 24—28 %); *oligoelemente* și vitamine; *substanțe aromatice* (esteri, cetone, etc. 0,1 %); *umiditate* — apa 2—3 %

Dintre *substanțele azotate* cel mai important component care-i conferă în fond proprietățile și utilizarea, este cafeina, care aparține clasei alcaloizilor. Cafeina din cafeaua verde se găsește sub formă de sare solubilă, clorogenat de cafeină și de potasiu care în timpul prăjirii se descompune, sublimînd la 100°C, reducîndu-se adesea pînă la jumătate greutate și rezultînd cafeina (1—3—7 trimetilxantina).

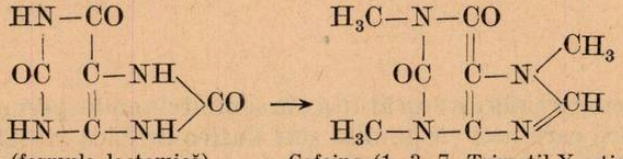
Conținutul de cafeină variază după speciile boabelor, după modul și intensitatea prăjirii. În general cafelele de origine sud-americană și varietățile arabică, conțin ceva mai puțin de 1/3 cafeină decît varietățile cunoscute sub denumirea de cafea Robusta, originare din Africa.

Cafeina se obține prin metilarea xantinei sau a teofilinei sau teobrominei cu iodură de metil în soluție apoasă slab alcalină. Xantina este o purină (imidazolo-pirimidina)



Purina (Imidazolo-pirimidina) Xantina (2,6 dihidroxi-purina)

S-a sintetizat cafeina și pornindu-se de la acidul uric



Acid uric (formula lactomică) Cafeina (1, 3, 7, Trimetil Xantina)

Neavînd atomi de hidrogen legați direct de azot, cafeina nu poate forma săruri cu nici un metal, în schimb bazicitatea este mai mare ca a xantinei.

Cafeina are puternică acțiune diuretică, acționînd energic asupra sistemului nervos central ușurînd percepția excitațiilor senzoriale, împlinind funcțiile cerebrale și stimulînd excitabilitatea reflexă a măduvei spinării, favorizează funcția pulmonară, mărind, frecvența și amplitudinea mișcărilor respiratorii, excitînd totodată travaliul mușchilor striați. Are acțiune tonicardiacă asigurînd o dilatație a vaselor. Doza terapeutică este de 0,25—0,50 g pe zi.

Prin urmare o ceașcă de cafea care conține o linguriță de cafea (circa 10 g) aduce în organism un aport de cafeină de 0,10 g din cafeaua arabica sau 0,25—0,30 g din cafeaua Robusta, deci comparabil cu doza

terapeutică. Fiind un puternic excitant al scoarței cerebrale, cafeaua excită sistemul nervos central. În doze mari produce tremurări, dureri de cap, stare euforică, convulsii însă fără paralizii, dar datorită excitabilității bulbului, accelerează respirația.

Rezultatul acțiunii vasculare este hipertensiunea arterială, deoarece cafeina contractă toate vasele, cu excepția celor coronariene și cerebrale pe care le dilată. Datorită contracției musculaturii striate, ale cărei mișcări sînt favorizate, cafeaua împiedică apariția senzației de oboseală.

În organism, cafeina se distribuie în mod uniform în diferite organe cu excepția ficatului care reține cantitatea cea mai mare. Cafeina se elimină parțial prin urină, în stare pură, sau sub formă de gaze purinice, însă cea mai mare parte se transformă în acid uric, motiv pentru care bolnavilor de gută, reumatism etc. le este interzisă cafeaua. Datorită excitației cerebrale ce o provoacă, cafeaua produce în genere insomnie dacă ingestia cafelei se face cu mai puțin 4—6 ore înaintea somnului. Cafeaua este indicată și pentru combaterea falsei excitații provocate de consumul de alcool.

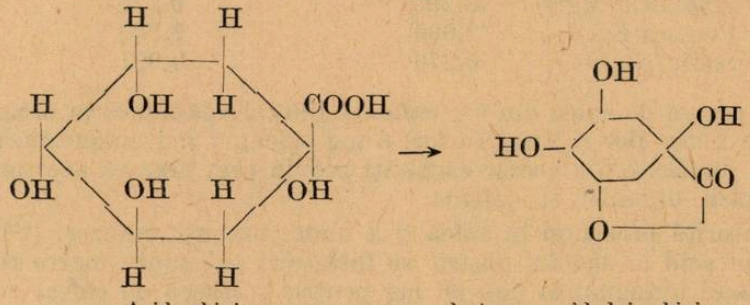
Cafeina fiind o bază greu solubilă în apă, se folosește mai ales sub formă de săruri ca citrat de cafeină, cafeina natriu-benzoică, sau natriu-salicilica, solubile.

Lipidele nu trec în cafeaua pregătită, deoarece ele rămîn în zaț, care în stare uscată conține pînă la 20 % substanțe grase. Aportul de lipide dintr-o ceașcă de cafea este de cca. 80 mg deci cantitate ce poate fi neglijată.

Glucidele, sub formă de mono-di și polizaharide, nu depășesc 28 % din cantitatea componenților stabili.

Acizii organici prezenți în cafea sînt numeroși. Dintre ei specificăm cantități mici de acid acetic, oxalic, malic, citric precum și acizi-fenoli acid tanic, cafeic, chininic, coftanic iar în cantități ceva mai mari acizi clorogenici : acidul clorogenic (cafetanic), neoclorogenic, izoclorogenic și compusul denumit 510. mai ales sub formă de clorogenat dublu de cafeină și potasiu. Acidul clorogenic scade în proporție de 40—60 % în cafeaua prăjită.

Tot în boabele de cafea se mai găsește acid chinic (acid 1, 3, 4, 5 tetrahidroxi-ciclohexan-carboxilic) cu structura :

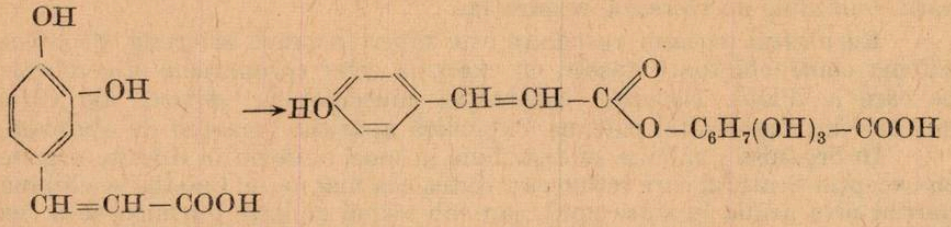


Acid chinic — lactoma acidului chinic

Acesta prin degradare trece în organism în fenol, acid benzoic, aldehidă salicilică și hidrochinonă.

Acidul clorogenic este o depsidă (combinații dintre mai multe molecule de acizi fenoli legate prin legături esterice) a acidului cafeic cu acidul

chinic, în care acidul cafeic este esterificat cu gruparea OH în poziţia 3 a acidului chinic.



Acid cafeic (3, 4, dihidroxi-cinamic) Acid clorogenic (cafetanic)

Prin hidroliza acidului clorogenic poate rezulta acid cafeic care are o puternică acţiune reducătoare, producînd cu clorura ferică, o coloraţie verde.

Trebuie să se ţină seama de acţiunile fiziologice ale acestor acizi organici ca şi a eterilor lor : acid 4—hidroxi 3—metoxi-cinamic (acid ferulic) şi acid 4— metoxi -3 hidroxi-cinamic (acid hesperetic) etc., deoarece ei se găsesc în cafea în cantităţi neneglijabile. Ei au roluri diferite asupra sistemului nervos central., asupra sistemului circulator, respirator, asupra tubului digestiv şi a fixării unor proteine. Dintre toţi, cel mai puţin toxic este acidul clorogenic. El are mare putere alergenă uşurînd efectele cafeinei, avînd o acţiune stimulatorie centrală proprie. Asocierea acid clorogenic cafeină nu realizează o potenţializare.

Oligoelementele minerale dintr-o ceaşcă de cafea nu sînt lipsite de interes deoarece 6 g cafea în 120 ml apă fiartă, aduc un aport de 162 mg săruri minerale.

Într-o 100 g cafea se găsesc :

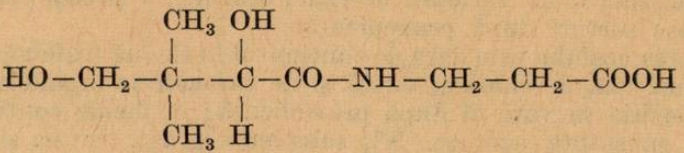
	Arabica	*Robusta*
— Fosfaţi	0,237 g	0,293 g
— Sulfaţi	0,109	0,078
— Calciu(CaO)	0,176	0,066
— Magneziu(MgO)	0,205	0,228
— Potasiu(K_2O)	2,000	2,200
— Sodiu(Na_2O)	0,276	0,921

O ceaşcă de cafea din 6 g cafea la 120 ml apă aduce în organism un aport de 2 mg fier şi 9 mg fosfor, 6 mg calciu, 7 mg magneziu, din care aproape jumătate din aceste cantităţi provin prin fixarea acestor ioni de către acizii organici şi cafeina.

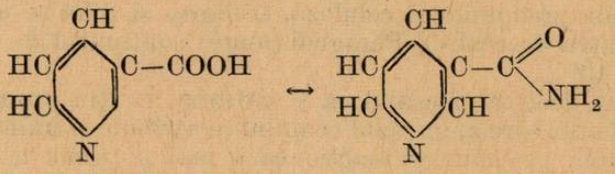
Datorită prezenţei în cafea şi a unor compuşi sulfuroşi (SO_2, SH_2) în mediul acid al sucului gastric se formează substanţe foarte toxice ca mercaptanii ajungînd la 50—60 mg pentru o ceaşcă de cafea, cu consecinţele respective.

Din punct de vedere vitaminic trebuie menţionată trigonelina (N-metil betaina acidului nicotinic) care este conţinută de cafeaua verde şi care în cursul prăjirii cafelei se descompune cu formare de acid nicotinic (niacina sau vitamina PP). Într-o ceaşcă de cafea se găsesc 1—5 mg acid

nicotinic, cantitatea crescînd cu gradul de prăjire a cafelei şi pînă la 10 mg acid pantotenic (Pantenina) factorul de creştere indispensabil prezent şi în coenzima A.



Acid pantotenic (Pantenina)



Acid nicotinic (piridin carboxilic) Vitamina PP.

Iată şi cîteva concluzii: o ceaşcă de cafea 10% conţine 100 mg cafeină din varietatea „Arabica" şi peste 250 mg din varietatea cafea „Robusta". Deci nu este de mirare că reacţiile consumatorilor la ingerarea cafeinei pot varia după specia cafelei de la simplu la dublu, iar persoanele care prezintă eretism cardiac, palpitaţii dureri precordiale, nervozitate crescută, prezintă simptome mai pronunţate după ingerarea cafelei Robusta.

Cafeaua este acuzată de favorizarea insomniei, problemă controversată, deaceea este recomandabil să nu se bea cafea în cele 6 ore ce preced culcarea. Cafeaua are acţiune pozitivă în stările de astenie, de oboseală fizică şi intelectuală. Ceaşca de cafea după masa de prînz înviorează activitatea postprandială stimulînd dinamismul şi efectul intelectual.

Cafeaua exercită de asemenea, o acţiune asupra vezicei biliare cu contracţii ale organului, punîndu-se în evidenţă experimental pe animal, o creştere a secreţiei biliare.

Cîte cești de cafea se pot bea pe zi? Dacă se bea cafea Robusta se recomandă o singură ceaşcă pe zi, iar dacă este vorba de cafea Arabica se poate ajunge pînă la 3 cești pe zi. Nu se recomandă să se dea cafea copiilor înainte de adolescenţă şi atunci cu multă prudenţă.

Contraindicaţii la copii, la adulţi în sindroamele coronariene şi în gută; hepaticii şi bolnavii de afecţiuni ale traiectului gastro-intestinal (ulcere, colite, gastrite) trebuie să evite cafeaua nedecafeinizată. La arterioscleroză, litiază renală şi hipertensiune, consumul cafelei trebuie moderat, în schimb la hipotensiune, astenie şi brahicardie cafeaua este recomandată.

Cafeaua decafeinizată rezultă prin eliminarea cafeinei din cafeaua prăjită sau verde. Decafeinizarea se obţine prin procedee fizice cu vapori de apă sub presiune sau cu solvenţi chimici; tricloretena, dicloretena şi dicloretan cu riscul de a rezulta şi unele reziduuri.

În toate cazurile este recomandabil folosirea cafelei în amestec cu substituienţi, denumiţi surogate de cafea ca: cicoarea (cichorium-intybus-sativum) orz, năut, mazăre, etc. decorticate, prăjite şi măcinate.

Ceaiul

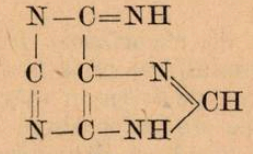
Ceaiul comercial este constituit din frunzele arborelui de ceai (Thea sinensis şi Thea assamica), fermentate şi uşor prăjite apoi răsucite. După culoare se disting două varietăţi de ceai; ceai negru şi ceai verde precum şi numeroase sorturi după provenienţă.

Valoarea ceaiului este dată de conţinutul în theină (cafeină) de aroma sau parfumul său, de culoare, vîrstă şi de caracterele organoleptice.

Compoziţia sa variază după provenienţă; în medie conţine 8—9% apă, 24% substanţe azotate, 9% substanţe grase, rezine şi clorofilă, 10—15% substanţe tanante, 4—5% cenuşă, 2—5% cafeină, în medie cam 3,5%, şi 0,6—1% uleiuri eterice (esteri, terpene, aldehide şi cetone) iar restul glucide predominînd celuloza, fructoza şi diferite pentoze.

În varietatea de ceai de Paraguai (matè) conţinutul de cafeină este mai mic 0,7—1,8%.

De reţinut deci că şi ceaiul ca şi cafeaua, conţin aproape aceleaşi cantităţi de cafeină, căreia, în cazul ceaiului se atribuie şi numele de teină, totuşi majoritatea persoanelor reacţionează mai puternic la cafea decît la ceai. Aceasta din cauză că în foile de ceai în afară de cafeină se găsesc cantităţi însemnate de adenină (acid aminat), acid tanic şi acid clorogenic; ori cafeina şi adenina exercită o acţiune neutralizantă una asupra celeilalte, fapt ce explică de ce ceaiul este în general mai bine suportat. În acest caz, cafeina interacţionează cu coloizii din ţesuturi, diminuînd capacitatea de fixarea apei pe care o sustrage şi o dirijează către rinichi; odată cu apa, cafeina preia şi clorura de sodiu, din care cauză la ceai diureza apoasă este precedată de eliminarea clorurilor.



Adenina

Cu aceste rezerve, tot ce priveşte cafeaua este valabil şi la ceai, neuitînd să se ia în considerare vastele tipuri de falsificări care se practică la ceai prin substituirea frunzelor de ceai cu frunzele altor plante, care se colorează artificial cu $K_2Cr_2O_7$, cu tinctura de curcuma, cu adaus de acid boric lemn de catech (cu salcîm de India şi Sumatera bogat în taninuri) cu adaus de acetat de plumb, etc.

Cacao

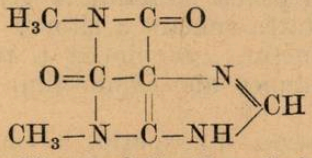
Cacaoa din comerţ este formată din grăunţele arborelui Theobroma cacao-decorticată, supuse unor uşoare procese fermentative, apoi uscate şi măcinate. Seminţele de cacao sînt ovoidale puţin turtite lungi între 16—26 mm, late de 10—19 mm, cu greutate între 0,9—1,8 g fiecare sămînţă. Sînt acoperite cu o membrană fragilă de culoare brună sau roză (coaja), iar sămînţa propriu zisă este alcătuită din două cotiledoane plan-convexe cu aspect gras, terminate în partea inferioară cu germenele embrionar. În stare crudă are un gust astringent şi miros caracteristic.

Compoziţia seminţelor decorticate variază foarte mult după calitate şi provenienţă. Ca cifre medii, însă cu variaţii mari posibile conţinutul procentual este: apa 6%, substanţe azotate 14%, substanţe grase 50%, amidon şi oligozaharide 12%, substanţe tanante 6%, colorant roz de cacao

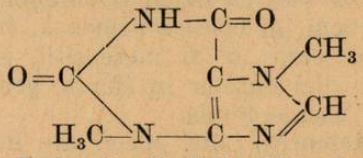
4 %, cenușa 3—4%, celuloza 5 %, teobromină 0,8—2,5 %, cafeină și alți alcaloizi 0,25 %.

Pentru conservarea mirosului caracteristic se adaugă în cacaoa pudră, mici cantități de borax sau acid salicilic, iar pentru intensificarea culorii se adaugă silicați, talc, făină amidon, dar acestea constituie falsificări care nu sînt permise de lege . . .

În mod curent însă odată cu măcinarea semințelor se macină și coaja lor, împreună cu coji de arahide sau migdale, caise, prune. Componentul principal din cacao este teobromina (3,7 dimetilxantina), care este unul dintre derivații N metilați ai xantinei alături de teofilina (1,3 dimetilxantina) prezentă în cacao, ceai și cafea, cafeina, hipoxantina, adenina (6-amino-purina) și guanina (2-amino-6 hidroxipurina).



Teofilina (1—3 dimetil xantina)



Teobromina (3—7 dimetil-xantina)

Teobromina se obține din sarea de plumb a xantinei prin metilare cu iodură de metil. Este o pulbere cristalină (pt 351°C), cu gust amar solubilă în apă, care în prezența salicilatului de sodiu dă diuretina. Efectul principal al teobrominei este creșterea diurezei, crescînd debitul urinar, crescînd totodată și eliminarea produselor de dezasimilare. Acțiunea asupra sistemului nervos central și asupra aparatului cardio-vascular este ceva mai mică decît a cafeinei, dar totuși de luat în considerare. Ca fenomene secundare la consumul exagerat de cacao sau ciocolată apar grețuri, vărsături, dureri de cap, stare de excitație, manifestări cutanate, etc. Nu dă însă fenomene de acumulare. Teobromina este indicată în cazuri de ascită, edeme cardiace însoțite de retenție clorurată. Doza maximă este de 1—2 g în 24 ore, adică cantitate de teobromină prezentă în circa 4 căni de ceai cu cacao fiartă.

Celălalt produs din cacao este untul de cacao (Butyrum cacao). Se obține prin presarea semințelor de cacao. Este insolubil în alcool de 90° dar se dizolvă în eter, terebentină, benzen. Este un amestec de gliceride ale acidului oleic, lindeic, palmitic, stearic, arahic își cantități mici de gliceride mixte ca oleat de palmitină și oleat de stearină. Are culoare albă gălbuie cu miros caracteristic de cacao, sfărîmicios; se topește între 30—35°C și densitatea între 0,950 și 0,976. Indicele de saponificare: 192—204, indicele de iod 28—42, iar cel al acizilor grași 94—95.

Este întrebuințat în farmacie și în cofetărie.

Ciocolata este un amestec de cacao prăjită și măcinată cu sirop de zahăr sau glucoză, cu unt de cacao (eventual), cu diverse esențe aromatice, mici cantități de lecitină vegetală (0,5 %) extrasă de obicei din semințele de soia și de gelatină.

Conținutul de zahăr în ciocolată pură este între 40—60 %, de cacao și unt de cacao între 20—40 %, apa 3 %.

Conținutul de teobromină și cafeină din ciocolată este proporțional cu cel din cacao — în medie între 0,5—1 g la 100 g ciocolată. La consumul ciocolatei nu trebuie omise, pe lîngă procentele respective de alcaloizi, marile cantități de substanțe grase prezente, adesea pînă la 35 % și de zahăr 45 % cu implicațiile lor cunoscute asupra sistemului cardiovascular.

NOȚIUNI DE GEOCHIMIE ȘI COSMOCHIMIE

Prof. *OANA MANOLESCU** Craiova

1. Introducere

„Geochimia este știința care stabilește legătura elementelor și nuclidelor în pământ, explică distribuția elementelor în sferele geochimice ale pământului și descoperă legile ce guvernează legăturile și distribuția elementelor." (Goldschmidt 1935).

Termenul „geochimie" a fost formulat de către chimistul elvețian Schönbein, descoperitorul ozonului, în 1833. Geochimia a contribuit mult la dezvoltarea fizicii și chimiei în prima jumătate a secolului XX. Ne propunem, în cele ce urmează, tratarea sumară a cîtorva noțiuni de geochimie, cum ar fi meteoriții, structura geochimică a pământului, distribuția elementelor în sferele geochimice ale pământului, geochimia litosferei, cosmochimia.

2. Meteoriții sînt specii ale materiei din spațiu, a căror analiză a dat informații asupra compoziției și proprietăților materiei din afara pământului. Importanța lor terestră constă în aceea că, ei contribuie la masa pământului cu o tonă metrică pe zi, ceea ce revine la un strat de un cm pe întreaga suprafață a pământului. Mineralele din meteoriți sînt oarecum identice cu cele de pe pământ; ele conțin: Cu, Fe-Ni, cărbune, diamant, grafit, carburi, nitruri, fosfuri, sulfuri, cloruri, oxizi, carbonați, fosfați, silicați, sticlă.

În ceea ce privește compoziția chimică, de remarcat este faptul că meteoriții sînt lipsiți aproape complet de apă; ei reprezintă un foarte bun mediu reducător, dovedit de prezența feronichelului neoxidat, cantitatea de fier feros fiind predominantă față de fierul feric.

Sulfurile de fier, întîlnite în meteoriții: silicatici, feroși și petroși nu ocupă întreaga lor masă. Sulfura de fier este oxidată complet în atmosfera pământului în timpul zborului meteoriților, din cauza supraîncălzirii prin frecarea cu aerul. Deci, meteoritul care ar conține numai sulfuri, este distrus complet, înainte de a ajunge pe suprafața pământului. În general, ei conțin: Fe, Ni, Co, Cu, Si, Al, Cr, Mn, Mg, Ca, K, S, P, Ti, C sub formă de oxizi sau săruri.

În diferite părți ale lumii, au mai fost găsite niște corpuri sticloase, aparent străine de sedimentele în care sînt interstratificate numite *tectite*, de o probabilă origine extraterestră. Chimic, ele diferă mult de meteoriții propriu-ziși și sînt foarte bogate în alumină și SiO_2.

3. Structura geochimică a pământului

Există un deosebit interes față de analogia dintre pământ și meteoriți, dar ea este pur calitativă. Ca și la meteoriți, pământul este format din mai multe pături concentrice numite *geosfere*, cu compoziție chimică deosebită. În ipoteza Goldschmidt, pământul este comparat cu produsele unui furnal de minereu topit. Se presupune că stratul intermediar al pământului, cel situat între nucleul de fier și silicați este compus în principal din oxizi și sulfuri de fier. Acest strat este numit *calcosferă*.

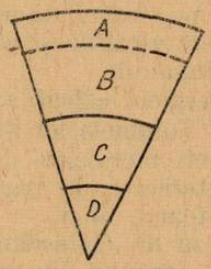
---

* Grup școlar Electroputere

În interiorul pămîntului se pot distinge două discontinuităţi principale : prima, situată cel mai aproape de suprafaţă, pînă la adîncimi de 30—50Km şi a doua, aflată la adîncimi de circa 2900 Km. Conform acestei teorii, pămîntul poate fi divizat în trei sfere principale :

a) *Nucleul* central al pămîntului — siderosfera — format din feronichel, corespunzînd meteoriţilor feroşi puri. b). *Mantaua*, între cele două discontinuităţi, cu compoziţie silicatică şi c) *Scoarţa*, la suprafaţă, formată

A = crusta silicatică
B = silicaţii comprimaţi
C = stratul de sulfuri
D = nucleul de fero-nichel



din trei straturi : unul format din elemente uşoare, stratul granitic şi cel intermediar. În plus, se mai disting trei sfere geo-chimice exterioare : hidrosfera, care constă din apă sărată, dulce şi ghiaţă ; atmosfera — învelişul gazos al pămîntului şi biosfera care cuprinde materia vie a pămîntului.

4. Distribuţia elementelor în sferele geochimice ale pămîntului

Îmbogăţirea în elemente, observată în diferitele faze ale cuptoarelor de minereu topit şi ale meteoriţilor, are loc şi în sferele geochimice ale pămîntului, dar, agentul reducător într-un cuptor metalurgic este de obicei carbonul şi nu hidrogenul sau compuşii cu hidrogen, ca în cazul pămîntului.

Elementele s-au clasificat în : *siderofile* — concentrate în nucleul de feronichel (siderosfera) : Au, Ge, Sn, Pb, C, P, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt ; ele sînt uşor solubile în fier topit

Elementele *calcofile* Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ge, In, Tl, S, Se, Te ; au o afinitate puternică pentru sulf. Sînt uşor solubile în sulfură de fier şi sînt concentrate în stratul de sulfuri — oxizi (calcosfera).

Elementele *litofile* predomină în scoarţa silicatică (litosfera) şi au o puternică afinitate pentru oxigen : Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Sc, P, O, Cr, W, Mn, Se, F, Cl, Br, I.

Se mai menţionează : elemente *atmofile* : H, C, N, O, I, Hg, He, Ne, Ar, etc. şi elemente *biofile* : H, C, N, O, P şi unele metale uşoare.

Distribuţia elementelor electropozitive în fazele metal, sulfură şi silicat este controlată de energia liberă de formare a sulfurilor şi silicaţilor corespunzători comparativ cu cea a sulfurii de fier, conform reacţiilor de mai jos : (Me este orice cation, cu excepţia fierului)

Silicat de fier + Me → Silicat de metal + Fe

Sulfură de fier + Me → Sulfură de metal + fier

Silicat de fier + Sulfură de metal → Silicat de metal + sulfură de fier

Elementele litofile au o energie liberă de formare a oxidului, mai mare decît fierul feros, iar elementele siderofile şi calcofile au o energie liberă de formare a oxizilor, mai slabă.

Între comportarea geochimică a elementelor şi poziţia lor în sistemul periodic există o strînsă legătură. Caracterul geochimic al elementului depinde în mare măsură de configuraţia electronică a atomului său, din următoarele motive :

a) Metalele litofile formează ioni de tipul gazelor nobile, avînd 8 electroni pe stratul exterior. Volumele atomilor neutri sînt relativ mari ; ex : metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase. Excepţie fac vanadiu, cromul şi manganul.

b) Metalele calcofile — Cu, Zn, Ga, etc. au 18 electroni pe stratele exterioare. Volumele lor atomice sînt mici.

c) Ionii metalelor siderofile, ca : Zn, Co, Ni, metale preţioase au stratele exterioare, în majoritatea cazurilor, incomplete. Volumele atomice sînt foarte mici.

Ipoteza lui Goldschmidt privind existenţa în interiorul pămîntului a unei sfere formată din sulfuri şi oxizi este totuşi discutabilă. Împărţirea elementelor în trei grupe principale de afinitate caracterizează doar distribuţia lor în fazele de metal topit, sulfură şi silicat, fără să ţină seama de influenţa reală a acestei distribuţii asupra îmbogăţirii cu aceste elemente a diferitelor geosfere ale pămîntului. Ea este însă foarte ilustrativă şi utilă pentru diferitele aspecte ale geochimiei.

Analogia cu meteoriţii face foarte probabil ca mantaua dintre nucleul de feronichel şi scoarţa silicatică a pămîntului să conţină mare parte din rezervele de sulf ale pămîntului.

5. Caracterizarea geochimică generală a elementelor din litosferă

Pentru clasificarea geochimică a elementelor din litosferă se va ţine seamă de modul de ocurenţă, adică :

a. Elemente care apar exclusiv sau în cea mai mare parte combinate cu oxigenul în oxizi, silicaţi, carbonaţi, azotaţi, boraţi, sulfaţi se numesc *oxifile*. Oxigenul poate fi înlocuit în proporţie mică de fluor. În structura cristalină a acestor minerale predomină legăturile ionice.

b. Elemente care apar în mod preferenţial în mineralele lipsite de oxigen (respectiv de fluor şi clor), adică : stibiuri, compuşi intermetalici elemente native, etc. Aceste elemente se numesc *sulfofile*. Legăturile din structurile acestor minerale sînt covalente sau metalice.

Cele mai tipice elemente oxifile sînt acelea denumite de Goldschmidt litofile : hidrogenul, grupa I şi a II principală, B, Al, Sc, y, La-Lu, Ac-U, C, Si, Ti, Zr, Hf, N, P, V, Ta, O, Cr, W, F, Cl, Mn.

6. Chimia cristalelor şi geochimia

Unul dintre scopurile principale ale cercetării geochimice este descoperirea legilor care domină ocurenţa elementelor în pămînt. Chimic, elementul este caracterizat prin capacitatea lui de a reacţiona cu alte elemente şi după condiţiile în care compuşii formaţi sînt mai stabili. Cunoaşterea proprietăţilor chimice nu este totdeauna suficientă însă, pentru înţelegerea modului de ocurenţă al unui element, trebuie ţinut cont şi de structura cristalină a mineralelor ; aceasta, cît şi proprietăţile atomilor şi ionilor reglează încorporarea elementelor în minerale şi influenţează deci puternic comportarea lor geochimică.

În chimia cristalelor se obișnuiește să se analizeze dimensiunile particulelor care le constituie. Spațiul ocupat de o particulă este controlat de echilibrul dintre forțele de atracție și de respingere care acționează între două particule învecinate. Distanța, la care atracția și respingerea sînt în echilibru, este definită ca suma razelor celor două particule. Prin determinarea distanțelor în compușii simpli, în care particulele cele mai apropiate pot fi considerate în contact, se poate obține o imagine generală a dimensiunilor particulelor în toți compușii.

Raza atomică depinde de natura forțelor de legătură între particule învecinate, de configurația electronică a atomului, sau ionului, de proprietățile de polarizare și de coordinația sa. În structurile mineralelor cele mai importante din punctele de vedere petrografic, predomină legătura ionică.

Mecanismul ionizării arată clar că dimensiunea razei ionice descrește regulat în fiecare perioadă, de la stînga la dreapta. În grupe, raza ionică crește de sus în jos către numerele atomice mai mari. Dacă sarcina ionică și numărul de electroni de pe stratul exterior rămîn neschimbate, raza ionică crește cu creșterea numărului atomic.

O excepție remarcabilă de la această regulă o prezintă elementele de la Lantan ($Z = 57$) pînă la Lutețiu ($Z = 71$), sau seria lantanidelor. Razele ionilor trivalenți ale acestor metale descresc odată cu creșterea lui Z. Această particularitate este consecința adiționării de noi electroni în stratele interne ale atomilor lantanidelor.

Descreșterea razei ionice este cauzată de creșterea sarcinii nucleare și de creșterea corespunzătoare a atracției asupra electronilor. Descreșterea dimensiunii razei ionice în seria lantanidelor este numită *contracția lantanidelor* și ea are o foarte mare importanță geochimică.

Contracția lantanidelor afectează nu numai geochimia lor, ci și a elementelor care urmează după ele în sistemul periodic, deci a celor cu Z mai mare de 71. Efectul contracției lantanidelor asupra geochimiei celor mai grele elemente este ilustrat de modul de ocurență a hafniului, elementul care urmează după lantanide. Datorită contracției, razele ionice ale hafniului și zirconiului sînt foarte asemănătoare. Asemănările dintre spațiile necesitate de ionii lor, precum și strînsa asemănare chimică, fac ca hafniul și zirconiul să fie o pereche de elemente foarte coerente; în natură, hafniul însoțește totdeauna zirconiul. Fără contracția lantanică, raza ionică a hafniului ar fi considerabil mai mare decît cea a zirconiului și în acest caz, coerența dintre ele ar fi mai puțin accentuată și hafniul ar fi fost un element geochimic independent.

Constituienții structurali ai unui cristal — molecule, atomi sau ioni sînt aranjați astfel, încît să dea sistemului o cantitate minimă de energie potențială. În structura unui mineral cristalin, fiecare tip de particulă A este înconjurată de un număr de particule B, care indică coordinația particulei A în raport cu B și care este diferită pentru diferite structuri, ea fiind trăsătura fundamentală a unei structuri cristaline.

Cu cît particula se potrivește mai bine într-o coordinație, cu atît ea va fi mai puternic legată și cu atît mai mare va fi bariera energetică ce trebuie depășită pentru ca particula să poată trece într-o altă coordinație sau să o părăsească cu totul. Acest principiu este de importanță considerabilă în geochimie.

În mineralele importante, oxigenul este anionul principal. Rocile magmatice conţin circa 92 % oxigen în volum. Acest fapt, explicat prin abundenţa mare a oxigenului şi prin dimensiunea mare a ionului acestuia în comparaţie cu dimensiunile celor mai mulţi cationi, ilustrează :

a) Importanţa oxigenului în structurile minerale care sînt de fapt agregate de ioni mari de oxigen ale căror interstiţii de structură sînt umplute cu cationi şi

b) Strînsa legătură dintre mărimea particulei şi coordinaţie în structura cristalină.

Mineralele nefiind compuşi puri, doi componenţi sînt izomorfi dacă :a) structura lor este de tip similar, cu poziţiile atomilor foarte asemănătoare ; b) raporturile dintre raza cationului şi raza anionului sînt apropiate între ele ; c) un component este capabil să încorporeze mai mult de 5 % din celălalt şi invers.

Doi atomi sau doi ioni care apar într-un mineral sînt numiţi *diadochici* dacă ei sînt capabili să se înlocuiască unul pe altul în structura mineralului, fiecare ocupînd poziţia celuilalt într-o structură dată. De ex. mineralele forsterit şi foyalit sînt izomorfe dar ionii Fe^{2+} şi Mg^{2+} sînt diadochici.

Factorii de care depinde diadochia sînt : cerinţele spaţiale ale atomilor, temperatura, care, dacă este ridicată favorizează substituţia, potenţialul de ionizare, aranjamentul atomic al structurii, neutralitatea electrostatică.

În ceea ce priveşte elementele rare, se poate spune că :

— un element rar înlocuieşte diadochic un element comun cu valenţă similară, de ex. înlocuirea aluminiului din silicaţi şi oxizi de către galiu sau a siliciului din silicaţi de către germaniu — fenomenul se numeşte *camuflaj*.

— un element rar înlocuieşte un element comun cu o valenţă inferioară deoarece, datorită sarcinii sale superioare, ionul elementului rar este încorporat în structură mai ferm decît elementul comun. Aşa se explică prezenţa bariului şi plumbului în minerale de potasiu — fenomenul se numeşte *capturare*.

COSMOCHIMIE

Termenul „cosmochimie" a fost sugerat pentru a desemna ramura ştiinţei care se ocupă cu constituţia şi evoluţia materiei în condiţii cosmice, cu referire specială la chimia fenomenelor cosmice. Chimia este înţeleasă aici în sensul cel mai larg posibil, ca o ştiinţă a materiei în toate manifestările acesteia. Leonardo da Vinci, Robert Boyle, Isaac Newton erau convinşi de caracterul uniform al materiei din tot Universul.

Meteoriţii, care reprezintă o clasă specială de material cosmic, de care se dispune pentru cercetarea directă, au dat informaţii importante asupra evoluţiei chimice a pămîntului, aşa cum s-a văzut mai sus, dar informaţii suplimentare se obţin din studiul cometelor şi meteorilor.

Nucleele cometelor se compun propabil din aglomerări de particule solide de materie meteorică. Cînd sînt foarte aproape de soare, acestea dau naştere unei cozi, constînd din pulbere şi gaze, care înconjoară capetele sau nucleele respective. Temperatura atmosferelor cometelor este foarte joasă în comparaţie cu aceea a atmosferelor stelelor.

Elementele care compun gazele din comete sînt aceleaşi care apar peste tot în univers: carbon, hidrogen, azot şi oxigen. În spectrul cometelor au fost identificate următoarele molecule: OH, NH, CN, C_2, CH^+, CH_2, CO^+, N_2, şi probabil NH_2 şi OH^+. Lîngă nucleu sînt concentrate moleculele de CH, CH_2, NH_2, pe cînd moleculele de OH, NH, CN şi C_2 se aşează mai departe, iar moleculele ionizate CH^+, CO^+, N_2^+ sînt răspîndite pînă în coadă.

Cînd cometele se deplasează pe orbite depărtate de soare, principala radiaţie este datorită moleculei de CN. La distanţe mai mici de soare se observă o creştere în spectru a intensităţii moleculelor de C_2 şi CH. În cadrul orbitei lui Marte, în spectrul cometelor apar CO şi N_2, mai ales în radiaţia provenită din coadă.

Radicalii OH, CH, NH etc. sînt instabili din punct de vedere chimic. Prezenţa lor în atmosferele de temperatură joasă ale cometelor este datorită densităţii scăzute a acestora, din care cauză aproape că nu au loc nici un fel de ciocniri, între molecule şi alte particule. În condiţii similare, se observă CH, CN, CH^+ în cazul interstelar, cu densitate foarte scăzută.

Radicalii chimic nesaturaţi sînt formaţi prin fotodisocierea şi fotoionizarea unor molecule mai complexe, care sînt stabile din punct de vedere chimic şi se găsesc în nucleii cometelor, cu gaze ocluse. Moleculele mamă sînt eliberate prin acţiunea radiaţiei solare. Se crede că fiecare flux de meteori îşi are sursa într-o cometă.

Prin analiza spectrală a meteorilor s-a detectat în primul rînd: Ca, apoi: Na, Mg, Al, Si, Cr, Mn, Ni.

În atmosfera planetelor gigant (Jupiter, Saturn, Uranus şi Neptun) cu mase foarte mari şi orbite situate în regiunea externă a sistemului solar, a existat un exces de elemente uşoare, în special de hidrogen. Procesele chimice principale care au avut loc în stadiile iniţiale de răcire a acestor corpuri au fost reducerea metalelor şi deci formarea vaporilor de apă. Excesul de hidrogen a dus la formarea unui miez metalic:

$$MeO + H_2 \rightleftarrows Me + H_2O$$

Oxizii de fier au fost reduşi de către hidrogen aflat la temperatură înaltă şi fierul s-a colectat mai ales în miez. Oxizii de siliciu şi constituenţii metalici principali, alţii decît fierul, nu sînt reduşi de către hidrogen şi deci au putut forma silicaţi asemănători celor de pe pămînt. Ca urmare, condensatele au format o fază metalică şi una silicatică care s-au separat prin influenţa gravităţii. Acestea au format miezul planetelor gigantice. Prin răcire în continuare, vaporii de apă s-au depus deasupra mantalei silicatate ca un strat de ghiaţă, condensarea avînd loc direct din faza gazoasă.

În ceea ce priveşte compoziţia chimică globală a planetelor gigantice, aceasta se caracterizează prin marea abundenţă de hidrogen. Această concluzie decurge din cantităţile enorme de amoniac şi metal în atmosfera lor; prezenţa amoniacului indică şi prezenţa azotului.

Dintre planetele de tip terestru, planeta Mercur nu are probabil atmosferă din cauza masei mici şi a temperaturii înalte de pe suprafaţa ei.

Atmosfera lui Venus este densă. E probabil să fie constituită numai din CO_2 — a cărui prezenţă a fost stabilită încă din 1932 — de cîteva sute de ori mai mult CO_2 decît în atmosfera pămîntului. Dat fiind că oxigenul

este absent, se crede că principala reacţie fotochimică care are loc în atmosfera lui Venus este :

$$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O$$

$O + O \rightarrow O_2$ reacţie secundară, care este urmată de descompunerea fotochimică a moleculelor de oxigen iar CO este reoxidat în CO_2. Deoarece în atmosfera lui Venus lipseşte un ecran protector de O_2 sau O_3, ar fi posibilă formarea formaldehidei conform reacţiei :

$H_2O + CO_2 + h\nu \rightarrow HCHO + O_2$ Cum spectrul ultraviolet nu a indicat-o ca prezentă, norii ce înconjoară planeta au o natură necunoscută încă.

Pe planeta Marte, vaporii de apă şi alte gaze grele au putut să fie reţinuţi, dar nu hidrogenul şi alte gaze uşoare, dar sînt mult mai puţini vapori de apă decît în atmosfera pămîntului. S-au observat numai formaţii de nori albi şi arii parţial ascunse în ceaţă. Atmosfera lui Marte este mai rarefiată decît cea terestră, conţine mai mult CO_2 şi foarte puţin CH_4, NH_3, şi NO_2. Existenţa oxigenului este puţin probabilă.

În contrast cu planetele de tip terestru, planetele gigantice se caracterizează prin temperaturi scăzute pe suprafaţa lor şi prin învelişuri atmosferice groase. Din cauza maselor mari, planetele gigantice au reţinut hidrogenul şi heliul.

$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O$. La temperaturi sub 300°C, aproape tot CO_2 a fost transformat în CH_4 şi $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.

La temperatura de 1000°C, atmosfera unei planete gigantice era formată iniţial din H, H_2O (v), N_2, CO_2. Cînd temperatura a scăzut pînă la nivelul actual pe pămînt, s-a format o atmosferă din H_2, CH_4, NH_3, H_2O (v), gaze inerte.

Numărul mic al constituenţilor se datoreşte faptului că toate moleculele poliatomice sînt descompuse repede de radiaţia ultravioletă a soarelui, de ex. :

$$CH_4 + h\nu \rightleftarrows CH_3 + H$$

$$CH_4 + H_2 \rightleftarrows CH_4 + H$$

Aceste reacţii dau o mare cantitate de hidrogen, a cărui abundenţă există de fapt.

Descompunerea amoniacului în atmosferele lui Jupiter şi Saturn trebuie să aibă loc astfel : $NH_3 + h\nu \rightleftarrows NH_2 + H$, dar el este reconstituit prin reacţii secundare. Alte reacţii fotochimice din atmosferele lor duc probabil la îndepărtarea CO, CO_2 şi H_2O.

Atmosfera lui Uranus este compusă exclusiv din metan.

Atmosfera lui Neptun este compusă de asemenea din metan, dar banda NH_3 lipseşte din spectrul planetei, ceea ce arată că şi în această planetă, NH_3 s-a separat prin îngheţare.

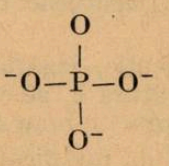
SISTEMUL $H_2O-P_2O_5$

MARIA MARC şi *CANDIN LITEANU*,* Cluj.

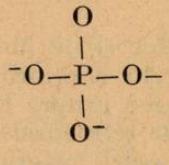
În sistemul $H_2O-P_2O_5$ există serii distincte de compuşi amorfi, compoziţia cărora se schimbă în intervalul mărginit de o parte de apa pură şi de alta de pentoxidul de fosfor. În acest sistem sînt cunoscuţi puţini compuşi cristalini :
H_3PO_4 $1/2H_2O(4H_2O.P_2O_5)$, H_3PO_4 $(3H_3O.P_2O_5)$ şi $H_4P_2O_7$ $(2H_2O.P_2O_5)$. Acesta este domeniul acizilor fosforici care au ca unitate structurală de bază tetraedrul PO_4. Fiecare grupare PO_4 are nevoie de trei electroni pentru a forma un înveliş complet. Octetul se poate completa fie prin unirea de tetraedre, fie prin participare de atomi de hidrogen. În funcţie de modul de legare al tetraedrelor PO_4 prin atomi de oxigen comuni cu tetraedri invecinaţi se pot obţine polimeri în lanţ, cicluri sau cu structură ramificată.

Există cîteva structuri de bază din care pot fi formaţi toţi fosfaţii, respectiv acizii fosforici.

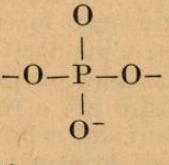
— gruparea singulară, orto, în care nici un atom de oxigen nu este comun cu alte tetraedre şi care are trei sarcini negative.



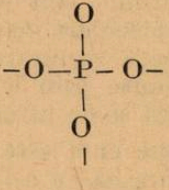
— gruparea terminală, care are un atom de oxigen comun cu alt tetraedru şi două sarcini negative.



— gruparea mediană care are doi atomi de oxigen comuni cu alte tetraedre şi o sarcină negativă.

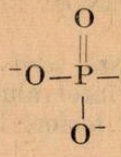


— gruparea punct de ramificaţie care are trei atomi de oxigen comuni cu alte tetraedre şi este fără sarcină.



* Institutul de chimie

Pe baza formulării clasice a fosforului pentavalent gruparea orto se scria sub forma



Cu toate că este unanim recunoscută echivalența celor patru legături se admite și un anume grad de participare a dublei legături în aceste structuri.

Teoriile moderne descriu gruparea PO_4 ca fiind formată din legături σ ca urmare a hibridizării sp^3 care includ și un anume grad de legătură π, care implică participarea a doi orbitali d.

Studii de rezonanță magnetică nucleară arată că există diferențe între structurile de bază descrise, determinate de schimbări în repartiția legăturii π.

— în gruparea orto, toate distanțele P—O sînt egale și fiecărei legături σ îi revine același grad de legătură π (0,3—0,4).

— în gruparea terminală, cele trei legături ale fosforului spre oxigenii legați de un singur atom de fosfor au caracter π pronunțat (0,5—0,6).

— în gruparea mediană, legăturile fosforului cu oxigenii din lanț au caracter π slab (0,1—0,3).

— în punctul de ramificație, legătura P—O spre oxigenul izolat are 1,4—1,9 legături π la o legătură σ, pe cînd legăturile fosforului cu oxigenii comuni cu alte tetredre practic n-au caracter π (0,1—0,2).

Prin urmare, în punctul de ramificație lipsește cu desăvîrșire rezonanța, menită să stabilizeze gruparea PO_4 și de aceea în diferite medii (de exemplu în apă), fenomenul de degradare va începe în punctele de ramificație.

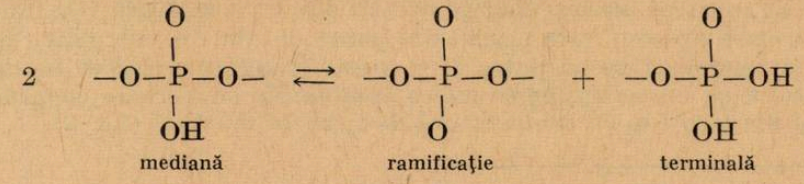
Deoarece atomii de fosfor și de hidrogen au aproximativ aceeași electronegativitate (fosforul 2,15 și hidrogenul 2,2), influența legăturii covalente a atomilor de hidrogen asupra grupării PO_4 trebuie să fie analoagă cu influența exercitată de tetraedrele vecine. Prin urmare în soluții apoase vor exista numai acei acizi fosforici în care numărul de legături ale atomilor de oxigen cu alți atomi de fosfor sau de hidrogen este mai mic de trei. Astfel în prezența apei se va rupe legătura P—O în grupările de ramificație sau va ioniza un hidrogen în cazul celorlalte grupări, energia de activare la ionizare fiind mai mică decît energia de hidroliză care duce la ruperea legăturii P—O. Într-adevăr, prin titrare potențiometrică s-a observat că fiecare atom de fosfor are o funcție acidă puternică, iar grupările mediane în lanțuri și cicluri sînt echivalente. De asemenea, grupările terminale au același caracter al legăturii P—O indiferent de lungimea lanțului.

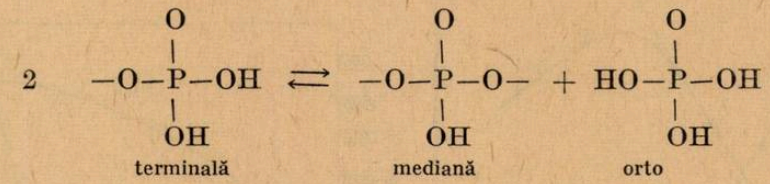
În lichide, în general, atomii sînt asociați în grupări poliatomice care pot fi molecule și ioni moleculari menținuți împreună prin legături chimice primare sau aglomerate rezultate în urma asocierii atomilor, ionilor sau moleculelor menținute prin legături secundare : legături de hidrogen, forțe Van der Waals și de atracție columbiană.

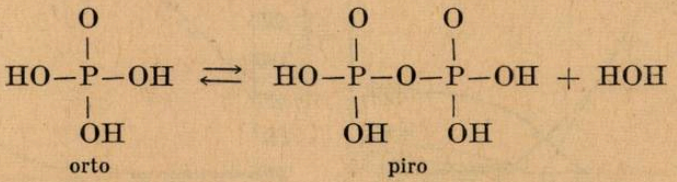
În faze mobile condensate cum este și cazul topirii acizilor fosforici, legăturile secundare concurează cu cele primare fiind posibil fenomenul de restructurare pe seama formării și ruperii legăturilor P—O—P.

Timpul de restructurare depinde de vîscozitate, de temperatură influențînd doar în măsura în care aceasta are un efect asupra vîscozității sistemului.

Între unitățile structurale se pot stabili o serie de echilibre de tipul :







Pentru aceste sisteme se pot scrie constante de echilibru care însă vor fi niște constante neobișnuite în sensul că mărimile ce intră în ele sînt concentrații ale unor părți de ioni sau molecule și nu ioni sau molecule în întregime. Exprimînd concentrațiile în fracțiuni molare se ajunge la ecuațiile

$k_1 = b.e/m^2$ — b — grupare de ramificație; e — grupare terminală

$k_2 = m \cdot o/e^2$ — m — grupare mediană

$k_3 = (2e) \cdot u/o^2$ — u — apa

Dată fiind exprimarea concentrațiilor în fracțiuni molare $b + m + e + o + u = 1$.

Exprimînd cu termeni structurali raportul H_2O/P_2O_5 notat cu R, se ajunge la expresia

$$R = H_2O/P_2O_5 = H/P = (30 + 2e + m + 2u)/(b + m + c + o)$$

astfel, avem cinci necunoscute și cinci ecuații în care se află trei constante reglatoare k_1, k_2, k_3 și parametrul de stare R. Valorile găsite pentru k_1, k_2 și k_3 pe baza datelor experimentale pentru diferite rapoarte R, arată că nu există motive de deplasare a echilibrelor descrise într-un sens sau altul, fiind posibilă prezența concomitentă în sistem a diferitelor tipuri de grupări structurale. Într-adevăr s-a stabilit cromatografic că din topiturile de acizi fosforici de o anumită concentrație se separă pe lîngă acidul corespunzător compoziției brute și termenii imediat inferiori și superiori. În figura 1 este dată schematic compoziția topiturii de acid fosforic.

Acidul pirofosforic apare în soluțiile apoase de acid ortofosforic datorită echilibrului

$$2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4P_2O_7 + H_2O$$

Restructurarea s-ar putea datora și faptului că legăturile covalente OH din acid au aproape aceeași energie de activare cu a legăturii OH din apă și prin urmare procesul este posibil din punct de vedere energetic. Fenomenul de restructurare ar putea fi și cauza cristalizării încete în sistem și a faptului că nu se întîlnește nici o combinație cu fierbere congruentă ci numai un azeotrop cu temperatură de fierbere maximă (fig. 2).

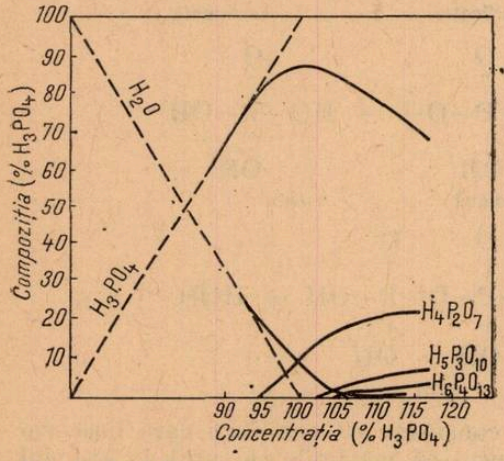


Fig. 1. Variația compoziției amestecului de acizi polifosforici în funcție de concentrația brută.

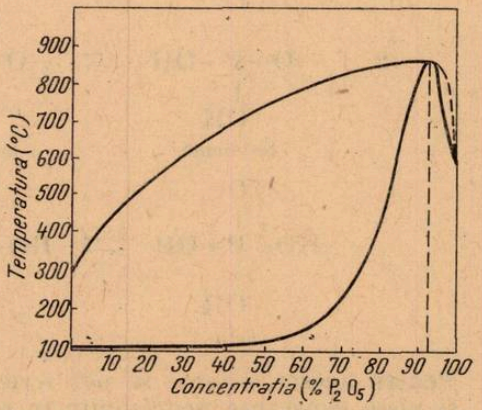


Fig. 2. Diagrama de fierbere a sistemului apă-pentoxid de fosfor.

Azeotropul are compoziția 92,4 % P_2O_5, $R = 0{,}65$ și temperatura de fierbere 864°C la 760 Torr. Cu scăderea presiunii, azeotropul se deplasează spre partea apoasă a diagramei (la $P = 104$ Torr, compoziția este de 91,1 % P_2O_5, $R = 0{,}77$). Pînă la 75 % P_2O_5 vaporii au compoziție foarte apropiată de apa pură. În intervalul 75—85 % P_2O_5 compoziția vaporilor se schimbă de la apă slab acidulată la acid foarte concentrat, corespunzător practic compoziției azeotropului.

Toți acizii din sistemul $H_2O-P_2O_5$ pot fi reprezentați prin formula $xH_2O/yP_2O_5 = R$ și se împart în clase de compuși în funcție de valoarea lui R.

$R > 3$	soluții apoase de acid ortofosforic
$R = 3$	acid ortofosforic
$3 > R > 1$	acizi polifosforici
$R = 1$	acizi metafosforici
$1 > R > 0$	acizi ultrafosforici
$R = 0$	P_2O_5

În acești compuși pot exista două tipuri de legături : P—O—P și P—OH. La fiecare grupare PO_4 pot exista trei legături exterioare (ionice sau covalente), iar fiecare atom de hidrogen poate da o singură legătură. Prin urmare numărul total de legături va fi :

$$N_t = (H + 3P)/2$$

N_t trebuie să fie un număr întreg, deci în toate structurile fosfatice H + 3P va fi un număr cu soţ.
Fiecare atom de hidrogen în structura fosfatică are o semilegătură, dacă se scade aceasta se obţine numărul de legături P—O—P

$$N_p = (3P-H)/2$$

În structuri cu $R<1$ apar punctele de ramificaţie, acestea fiind privite ca legături suplimentare (N_x) faţă de numărul de legături necesare în acizii metafosforici.

$$N_x = (P-H)/2 \text{ pentru } P>H$$

Numărul de atomi de oxigen este dat de formula

$$O = H/2 + 5P/2$$

Cu ajutorul acestei relaţii se pot obţine formulele diferitelor serii de acizi fosforici.

În cazul acizilor polifosforici, formaţi din lanţuri de tetraedre PO_4, numărul de atomi de fosfor este cu unul mai mare decît numărul legăturilor P—O—P, prin urmare

$N_p = P - 1$ dar $N_p = (3P + H)/2$ deci

$(3P + H)/2 = P - 1$, şi $H = P + 2$

$O = H/2 + 5P/2 = 3P + 1$

Aşadar formula generală a acizilor polifosforici va fi $H_{n+2}\,P_n\,O_{3n+1}$ unde n este numărul de atomi de fosfor în moleculă.

În acizii metafosforici, tetraedrele PO_4 se unesc în cicluri şi numărul legăturilor P—O—P este egal cu numărul atomilor de fosfor

$N_p = (3P-H)/2 = P$ de unde $P = H$

$O = H/2 + 5P/2 = 3P$, obţinîndu-se formula generală

$H_nP_nO_{3n}$ sau $(HPO_3)_n$

Se observă că pentru clasele de acizi fosforici se obţin formule analoage formulelor pentru seriile omoloage din chimia organică cu deosebire că aici concatenările se fac prin legături P—O—P.

Pentru ultrafosfaţi nu se poate da o formulă chimică simplă, ca cele pentru acizii poli şi metafosforici ci numai formule în care intră şi parametrul R. Deşi sînt posibile teoretic un număr aproape nesfîrşit de structuri ultrafosfatice, puţini compuşi au fost sintetizaţi şi izolaţi. Acest fapt este legat de instabilitatea hidrolitică ridicată datorită prezenţei punctelor de ramificaţie şi de tendinţa de reorganizare în sistem. Clasificarea pe baza tipurilor structurale nu este posibilă în stadiul actual de cunoaştere şi de aceea s-au făcut clasificări, doar pentru cîteva tipuri simple de structuri posibile pe baza formulei lor empirice şi anume :

— izopolifosfaţii formaţi din lanţuri ramificate

— izometafosfaţii care se prezintă sub formă de lanţuri polifosfatice formate din cicluri metafosfatice.

— monoultrafosfaţii includ structuri care conţin două cicluri unite prin lanţ sau cicluri condensate prin punerea în comun de tetraedre PO_4 sau lanţuri infinite formate din aceste structuri.

— structurile pentoxidului de fosfor

Pentoxidul de fosfor prezintă trei forme cristaline și o formă amorfă. Toate aceste forme sînt construite din tetraedre PO_4 care-și unesc trei din oxigeni cu tetraedrele vecine. Pentoxidul de fosfor de uz de laborator și comercial conține în mare parte forma H volatilă, romboedrică, care constă din molecule P_4O_{10}. Forma O ortorombică este construită din cicluri de 10 tetraedre care se unesc între ele pentru a forma structuri continue tridimensionale. Forma O' tot ortorombică este de asemenea un polimer superior care constă dintr-un strat infinit compus din cicluri de șase tetraedre. Diferența mare în structură duce la diferențe mari în proprietăți. Forma H reacționează violent cu apa dezvoltînd multă căldură în timp ce forma O' reacționează mult mai lent cu apa, formînd un gel care dispare cu greu în soluție. Acest gel conține, probabil, fragmente de straturi în diferite grade de polimerizare și de hidratare, acțiunea în continuare a apei cauzînd ruperea și eventual solvirea. Forma O se dizolvă în apă foarte încet chiar la 90°, probabil din cauza pătrunderii greoaie a apei în structura polimeră tridimensională. Produsul final de hidroliză, în toate cazurile, este acidul ortofosforic, deși inițial se formează acidul tetrametafosforic (peste 80%), puțin acid trimetafosforic și produși liniari de degradare.

Separarea produșilor de hidroliză a pentoxidului de fosfor și a acizilor fosforici în general este o problemă foarte dificilă dată fiind asemănarea lor chimică. Practic, singura metodă sigură de separare o prezintă cromatografia. Prin cromatografie pe hîrtie s-a reușit separarea acizilor metafosforici de acizii polifosforici și separarea polimerilor inferiori din fiecare serie.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. R. VAN WAZER* „Phosphorus and its compounds", Intersc, Publ., New-York 1958, vol I, p. 421—441, 479—491, 722—744, 747—754, 773—775.
2. *IONEL HAIDUC* „The Chemistry of Inorganic Ring Sistems" Wyley Interscience London, 1970, vol. II, p. 819—848.
3. *D.E.C. CORBRIDGE, MYRNA S. PEARSON, CHEVES WALLING* „Topics in Phosphorus Chemistry" Intersc. Publ., New-York, 1966, vol 3, p. 167—266.
4. *H. GRUNZE, E. THILO* „Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphat". Akad. Verlag-Berlin 1955.

RECENZII

FIZICĂ (nivel postliceal) — vol. I —
MIRCEA ALEX. ONCESCU, Editura didactică și pedagogică, Buc., 1973

Inițiativa Editurii didactice și pedagogice de a publica această lucrare nu poate fi decît salutată, știut fiind că deși se poate vorbi de tradiție și școli în fizica românească, bibliografia cărților din acest domeniu nu este prea bogată.

Vastul material de cunoaștere pe care fizica l-a acumulat, extinderea enormă a frontierelor ei, numărul mare de concepte și teorii faptul că fiecare capitol al fizicii a dat naștere unei științe tehnice (punînd bazele teoretice ale acestora) fac din fizică un model pentru celelalte științe.

Progresul continuu al fizicii, dovedit de enormul material teoretic și experimental acumulat în ultimele decenii influențează dezvoltarea celorlalte științe (nefiind exclusă și reciproca). Avînd ca obiect studiul celor mai generale forme de mișcare ale materiei (substanță și cîmp) fizica este o știință unitară, ea fiind echivalentul a ceea ce altădată era filozofia naturală.

O carte recomandă atît domeniul pe care îl tratează cît și pe autorul ei. Din aceste puncte de vedere scrierea unei cărți de fizică nu este o problemă lipsită de dificultăți. Autorul are de ales în selecția și prezentarea materialului fie calea istorică, fie calea modernă, ambele prezentînd avantaje și dezavantaje. A acoperi aproape toate capitolele de fizică presupune o întinsă cultură științifică însușită. De asemenea, formația autorului își pune amprenta pe conținutul și modul de expunere al materialului.

În cazul cărții de față, dificultățile au fost în mare parte învinse, autorul fiind un distins cercetător, dublat de experiența didactică pe care a căpătat-o în decursul anilor de predare în învățămîntul superior.

Cartea cuprinde 15 capitole pe care ne mulțumim a le enumera : introducere, noțiuni fundamentale, invariația galileiană, invariația einsteiniană, legile dinamicii, forțele, dinamica solidului, gravitația ,energia, mecanica statistică, legea întîi a termodinamicii, legea a doua a termodinamicii, oscilații și unde, legile electromagnetismului, cîmpul electromagnetic. În plus, se dau în anexe un tabel al constantelor fizice fundamentale, unitățile sistemului internațional de unități precum și elemente de algebră și analiză vectorială.

Încercăm să semnalăm o parte din virtuțile acestei lucrări. Expunerea capitolelor și succesiunea lor ni se pare logic necesară, deși nu urmează structura clasică.

Datele numerice și tehnice incluse în tratarea unor capitole dovedesc o informare largă și la zi.

Limbajul lucrării este accesibil, autorul lămurind fiecare concept introdus, fie prin comentariu sau analogie, fie printr-un desen sugestiv (ne referim la teoria relativității restrînse, legile termodinamicii, cîmpul electromagnetic, etc.)

Un merit incontestabil al lucrării este acela de a putea fi „citită" și nu folosită exclusiv pentru a „învăța". Din acest punct de vedere cartea poate fi parcursă de o categorie foarte largă de cititori, de la elevul de liceu ce dorește să-și completeze unele lecții ce i se predau la clasă pînă la inginerul sau tehnicianul ce dorește să se familiarizeze cu problemele fizicii sau să-și împrospăteze cunoștințele. Extrem de utilă este pentru studenții institutelor tehnice de învățămînt superior.

Cartea nu reaia lucruri ce se predau în liceu dar le presupune cunoscute. Din acest punct de vedere cartea este extrem de utilă pentru profesorii din învățămîntul mediu, fie pentru perfecționare, fie pentru completarea informațiilor necesare predării.

Un merit incontestabil al lucrării îl formează partea grafică, punerea în pagină și figurile clare și sugestive incluse.

Sîntem convinși că cititorii interesați de fizică vor descoperi și alte merite ale cărții.

Nu putem încheia fără a reproșa autorului faptul că nu a indicat și conținutul celorlalte volume, și că fiecare capitol trebuia însoțit de aplicații, acestea din urmă putînd fi introduse la sfîrșitul lucrării.

Lector *IOAN DRUICĂ ZELETIN*, București

INTRODUCERE ÎN CHIMIA ANORGANICĂ MODERNĂ

Acad. prof. dr. *CORIOLAN DRĂGULESCU* și dr. ing. *EMIL PETROVICI*
Editura Facla, Timișoara, 1973, 525 p.

În cartea lor autorii prezintă specialiștilor din industrie cercetare și învățămîntul chimic, problemele importante privind atomul, legătura chimică și combinațiile coordinative, care constituie la ora actuală, chimia anorganică modernă.

În partea întîia a cărții se tratează despre atom și structura lui, modelele atomice, reprezentarea stărilor energetice staționare ale electronului în funcție de numerele cuantice, principiul construcției învelișului electronic al atomilor, proprietăți atomice generate de învelișul electronic.

Un al doilea capitol al părții a întîia se referă la nucleul atomic, masa exactă a nuclizilor, modele nucleare, descrierea mecanic-cuantică a nucleului, interacțiuni magnetice nucleare și electronice, spectrale RMN, interacțiunile electrice între nuclee și înveliș, transformările nucleare, radioactivitatea naturală, reacțiile nucleare, reacțiile de fisiune nucleară, fuziunea nucleară, radiochimia și chimia radiațiilor.

Al treilea capitol al părții a întîia se ocupă cu sistemul periodic al elementelor, structura lui, proprietățile periodice și previziunea de noi elemente.

În partea a doua, capitolul 4 sînt prezentate legătura chimică,teoria electronică precuantică, teoria mecanic cuantică a legăturii chimice, moleculele deficiente în electroni, alte legături chimice, deformarea covalențelor, tranziția între covalență și relația ionică, coexistența tipurilor de legături în substanțe, stările de agregare, formele de energie conținute în moleculă, desfacerea legăturilor chimice și cataliza.

Ultima parte a cărții se referă la legătura coordinativă în complecși, metoda legăturilor de valență ; criteriul magnetic și constituția complecșilor, simetria moleculară și operații de simetrie, teoria electrostatică a cîmpului cristalin, covalența în complecși și teoria cîmpului cristalin „modificată", teoria orbitalilor moleculari, izomeria complecșilor, complecșii polinucleari și rețele cristaline și reacțiile complecșilor.

Cartea este însoțită de o anexă și bibliografie adusă la zi.

Prin modul în care este scrisă, cartea autorilor Acad. Coriolan Drăgulescu și Dr. ing. Emil Petrovici oferă cititorilor un mănunchi strict necesar de noțiuni, reprezentări, relații și modele care permit familiarizarea acestora cu bazele actuale ale chimiei.

Dr. *DINU ZĂVOIANU*, București

CHIMIE FIZICĂ ELECTROCHIMIE

LIVIU ONICIU
Editura didactică și pedagogică, București, 1973, 477 p.

Lucrarea profesorului doctor docent Liviu Oniciu de la Facultatea de Chimie a Universității Babeș-Bolyai din Cluj se referă la prelegerile de Cinetică Electrochimică ținute de autor studenților chimiști și se adresează deopotrivă tuturor chimiștilor și inginerilor chimiști din industrie și din cercetare.

Cartea cuprinde trei părți cu un total de 9 capitole.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

În partea întîi, capitolul 1 se tratează problema ionilor în soluție, interacțiunea ion solvent, solvatarea ionilor, intercațiunile ion-ion din soluțiile de electroliți.

Capitolul 2 se ocupă cu transportul ionilor în soluții de electrolit și anume cu difuzia ionilor, și conductibilitatea electrică a soluțiilor de electrolit.

În capitolul 3 este tratată problema existenței protonului în soluție, teoria acizilor și bazelor.

Partea înîti se încheie cu capitolul al 4-lea despre electronul hidratat, decelarea lui, caracteristicile și reacțiile electronului hidratat.

Partea a doua a cărții cuprinde 2 capitole.

Capitolul 5 se ocupă de bazele termodinamice și cinetice ale reacțiilor de electrolit, potențiale, electrozi, stratul dublu electric, electrosorbția, reacții de electrod, mecanismul reacțiilor electrochimice.

Capitolul 6 se referă la procese de electrod importante. Se tratează despre electrodepunerea metalelor, descărcarea hidrogenului, reacția de reducere și de degajare a oxigenului, coroziunea și pasivarea metalelor.

Ultima parte a cărții cuprinde capitole speciale.

În capitolul 7 este prezentată electrochimia topiturilor ca : modele ale lichidelor ionice simple, fenomene de transport în electroliți lichizi, potențiale de electrod în topituri, pile galvanice cu electrolit topit și electroliza în topituri.

Capitolul 8 se referă la electrochimia gazelor, apariția descărcărilor în gaze, scînteia, reacțiile chimice în scînteie, descărcarea luminiscentă și reacțiile chimice respective, descărcarea în arc și reacțiile în arc, precum și cinetica electrocracării CH_4.

În ultimul capitol al cărții se tratează dspre conversia electrochimică de energie, pile electrochimice primare, secundare și de combustie, pile cu membrane semipermeabile și biocurenți.

Cartea cuprinde la sfîrșitul fiecărui capitol o bibliografie adusă la zi.

Apariția cărții autorului Liviu Oniciu pune la dispoziția celor interesați un material util, modern de specialitate.

Dr. *DINU ZĂVOIANU*, București

I. P. I. — c. 1321

Index 43 459

Lei 3